



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de : Licence

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème :

1,2,4 Triazoles : Synthèse et applications dans l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M.

Présenté par : BENAÏSSA Mohamed Rafik.

Soutenu le : 09 /06 /2015

Devant le jury composé de :

Examineur : Mr.Kebir Tahar MCB -Université de Saida.

Examineur : Mr.Guendouzi Abdelkrim MAA-Université de Saida

Encadreur : Mr.Ouici Houari Boumediene MCB -Université de Saida

Remerciements

Ce Mémoire a été réalisé Sous la Direction de Monsieur Ouici Houari Boumediene, Maître de Conférences au département de Chimie, qu'il trouve l'expression de mon profond témoignage pour la disponibilité dont il a fait preuve durant la réalisation de ce travail et de qui, j'ai tiré en immense profit.

Je suis sensible à l'honneur que me font messieurs Kebir Tahar et Guendouzi Abdelkrim, enseignants du département, d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie tous ceux Qui ont contribué à mon Enseignement de près ou de loin.

Je remercie le Personnel de laboratoire de Chimie Organique.

Sommaire

Liste des figures

<u>FIGURE</u>	<u>TITRE</u>	<u>PAGE</u>
	CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
Figure 01	Corrosion Généralisée.	5
Figure 02	Corrosion par piqure.	
Figure 03	Corrosion Galvanisée.	6
Figure 04	Corrosion sous contrainte.	6
Figure 05	Corrosion Inter granulaire.	7
Figure 06	Métal au contact d'un milieu agressif.	8
Figure 07	Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	12
	CHPITRE II ETUDE BIBLIOGARAPHIQUE SUR LA SYNTHESE ET LA CARACTERISATION DES DERIVES 1, 2,3 TRIAZOLES	
Figure 01	Spectre IR de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione.	41
Figure 02	Spectre RMN H ¹ de 5-phényl 1.2.4-triazole 3-thione.	42

CHAPITRE III
ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE 2-MTT VIS-A-VIS LA
CORROSION

	CHAPITRE III ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE 2-MTT VIS-A-VIS LA CORROSION	
Figure 01	Structure moléculaire de 2-MTT	47
Figure 02	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MTT à différentes à T= 30 et 40 °C	49
Figure 03	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MTT à différentes concentrations à T= 30 et 40°C.	50
Figure 04	Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 2-MTT dans HCl 1M à T=30°C.	51
Figure 05	<i>Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 2-MTT dans HCl 1M à T=30°C.</i>	52
Figure 06	Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT dans HCl à 1M à 30°C.	53
Figure 07	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 2-MTT à T= 30°C.	55
Figure 08	Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 2-MTT à T= 40°C.	56
Figure 09	Forme cationique de 2-MTT dans HCl 1 M	58

Liste des tableaux

<u>TABLEAU</u>	<u>PAGE</u>	<u>TITRE</u>
Tableau 01	49	Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-MTT dans HCl 1M à 30°C.
Tableau 02	52	Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 2-MTT ($1,5 \cdot 10^{-4}$).
Tableau 03	54	Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MTT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à T=40°C.
Tableau 04	57	Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à les T = 30, 40°C.

LISTE DES ABREVIATIONS

<u>Abréviation</u>	<u>Signification</u>
Ea	Energie d'activation
HUMO	Highest occupied molecular orbital
IR	Infrarouge
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mw	Masse weight
MWI	Micro wave irradiation
K_{ads}	Constante d'adsorption
K_{des}	Constante désorption
Ogr	Substance organique
P	L'efficacité inhibitrice
PVC	Poly vinyl chloride
R	Constante des gaz parfait
R 3X	Halogénure d'alkyle
Rdt	Rendement
RMN	Resonance magnétique nuclear
r	Coefficient de régression
Teb	Température d'ébullition
THF	Tetrahydrofurane
V_{ads}	Vitesse d'adsorption
V_{corr}	Vitesse de corrosion
V_{des}	Vitesse de désorption
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
Δm	Perte de masse
θ	Taux de recouvrement

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

INHIBITION DE LA CARROSION ET LES METHODES D'EVALUATION DU POUVOIR INHIBITEUR

I. 1. LA CORROSION	3
I. 2. FACTEURS DE CORROSION.....	3
I. 2. 1 Facteurs du milieu corrosif.....	3
I. 2. 2 Facteurs métallurgiques	3
I. 2. 3 Facteurs les conditions d'emploi.....	3
I. 2. 4 Facteurs dépendant du temps	3
I. 2. 5 Effet de la température	4
I. 2. 6 Effet de l'acidité.....	4
I. 2. 7 Régime hydrodynamique	4
I. 2. 8 La salinité.....	4
I. 3. FORMES DE CORROSION	4
I. 3. 1 Corrosion généralisée ou uniforme	4
I. 3. 2 Corrosion localisée.....	5
I. 3. 3 Corrosion par piqure	5
I. 3. 4 Corrosion galvanique (bimétallique).....	6
I. 3. 5 Corrosion sous contrainte.....	6
I. 3. 6 Corrosion intergranulaire	7
I. 4. LUTTE CONTRE LA CORROSION.....	7
I. 4. 1 Applications de revêtements	7
I. 4. 2 Emploi d'alliage passivable	8
I. 4. 3 Par l'utilisation d'inhibiteurs.....	8
I. 5. COMPORTEMENT DES INHIBITEURS EN MILIEU ACIDE	9
I. 5. 1. Type d'adsorption	9
I. 5. 1. 1 Adsorption physique	10
I. 5. 1. 2 Chimisorption.....	10
I. 5. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs.....	11
I. 5. 3 Influence de la densité électronique	12

I. 5. 4 Influence de la concentration	12
I. 5. 4. 1 Isotherme de Langmuir	12
I. 5. 4. 2 Isotherme de Temkin.....	13
I. 6. HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSSION EN MILIEU ACIDE.....	13
I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION.....	22
I. 7. 1 La gravimétrie	22
I. 7. 2 Méthodes électrochimiques.....	22
I. 7.3 Techniques d'analyses de surface.....	22
I. 7. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS).....	23
I. 7. 3. 2 La microscopie électronique à balayage	23
I. 8 CONCLUSION	23
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24

CHAPITRE II
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE ET LA
CARACTÉRISATION DES DÉRIVÉS 1, 2,4 TRIAZOLES

II. 1. Introduction	29
II. 1. 1. Hétérocycles triazoliques	29
II. 1. 2. Méthodes de synthèse des dérivés 1, 2,4-triazoles.....	30
II. 1. 2. 1. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par condensation des nitriles avec de l'hydrazine...	30
II. 1. 2. 2. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acylthiosemicarbazides	31
II. 1. 2. 3. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides.....	33
II. 1. 2. 4. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide	34
II. 1. 2. 5. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1, 3,4-oxadiazoles.....	35
II. 2. Applications des 1, 2,4-triazoles	36
II. 3. Travail effectué.....	37
II. 3. 1. Synthèse de 5-(2-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thiol (2-MTT)	37
II. 3. 1. 1 Synthèse 3-méthoxybenzoate de méthyle (2)	37
II. 3. 1. 2. Synthèse de 3-méthoxybenzohydrazide (3).....	38
II. 3. 1. 3. Synthèse d'acylthiosemicarbazide (4)	38
II. 4. Résultats et discussions.....	40
II. 5 Conclusion.....	40
II. 6 SPECTRES IR, RMN 1H, RMN 13C.....	41
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43

CHAPITRE III
ETUDE L'EFFET L'INHIBITEUR DE 2-MMT VIS-À-VIS LA
CORROSION

III. 1. Introduction.....	46
III. 2. Etude de l'inhibition de 2-MMT dans le HCl 1M.....	47
III. 2. 1. Conditions expérimentales	47
III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés	47
III. 2. 1. 2. Matériau utilisé.....	47
III. 2. 1. 3. Préparation des plaques	47
III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive	47
III. 3. Résultats et discussions.....	48
III. 3. 1. Etude gravimétrique	48
III. 3. 1. 1. Effet de la concentration.....	48
III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.	50
III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux	53
III. 3. 4. Isothermes d'adsorption	54
III. 4. Conclusion	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59
<u>Conclusion générale</u>	61

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un métal ou alliage avec son environnement. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents graves et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anticorrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anticorrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion métal/milieu donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éocompatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, stables à hautes températures (200-300 °C) et résistantes à l'oxydation. L'inhibition de la corrosion au moyen

de ces composés organiques résulte de leur adsorption à la surface du métal. Ces phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par deux principaux types d'interaction, à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte.

L'utilisation des composés organiques, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, les composés hétérocycliques contiennent des hétéroatomes tel que l'azote, soufre et l'oxygène sont avérés les meilleurs inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans les milieux acides. Par ailleurs, les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des hétérocycles de triazoles, thiadiazole, oxadiazole et autres ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que ces composés peuvent se substituer aux inhibiteurs toxiques condamnés par les directives européennes car écologiquement inacceptables.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'un composé hétérocyclique de la famille triazole substitués et leur test tant qu'inhibiteur de corrosion d'un acier doux dans le HCl 1 M.

Les propriétés inhibitrices de ce composé ont été évaluées en utilisant la méthode de perte de masse (gravimétrique). Cette méthode nous a permis d'étudier l'influence de la concentration sur le pouvoir inhibiteur, l'influence de la température ainsi que, l'effet du temps d'immersion sur l'évolution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur triazole a été également étudié par la même méthode.

Le travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre comporte une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion dans le milieu acide.

Le deuxième chapitre décrit la préparation et la caractérisation des composés organiques à base triazole, et présente aussi les étapes suivies pour la synthèse de notre dérivé triazolique, qui va être utilisé plus tard comme inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.

Les différentes mesures gravimétriques ainsi que les discussions des résultats sont données dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I
INHIBITION DE LA CARROSION ET
LES METHODES D'EVALUATION DU
POUVOIR INHIBITEUR

I. 1. LA CORROSION

La corrosion (du latin *corredore*, qui signifie ronger, attaquer) traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis de l'environnement au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi. On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 million de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [1-3]. Or la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interaction chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille,
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état original d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [4, 5]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion. On peut distinguer trois types de corrosion:

- Corrosion chimique.
- Corrosion électrochimique.
- Corrosion bactérienne.

I. 2. FACTEURS DE CORROSION

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

I. 2. 1 Facteurs du milieu corrosif

Concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température et pression.

I. 2. 2 Facteurs métallurgiques

Composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique et procédés d'élaboration.

I. 2. 3 Facteurs les conditions d'emploi

L'état de surface, forme de pièces et type d'inhibiteur.

I. 2. 4 Facteurs dépendant du temps

Vieillessement, mécaniques et modification des revêtements protecteurs.

I. 2. 5 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [6].

I. 2. 6 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie à la fois les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosive [7].

I. 2. 7 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte susceptible à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre à l'interface métal/solution. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de **NERNST**, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion au laboratoire [8].

I. 2. 8 La salinité

Les chlorures (Cl^-) sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisés, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [9].

I. 3. FORMES DE CORROSION

Il existe plusieurs formes de la corrosion, les plus importantes sont les suivantes :

I. 3. 1 Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).



Fig. I. 1 Corrosion Généralisée

I. 3. 2 Corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

I. 3. 3 Corrosion par piqure

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqure, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.



Fig. I. 2 Corrosion par piqure

I. 3. 4 Corrosion galvanique (bimétallique)

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



Fig. I. 3 Corrosion Galvanisée

I. 3. 5 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.

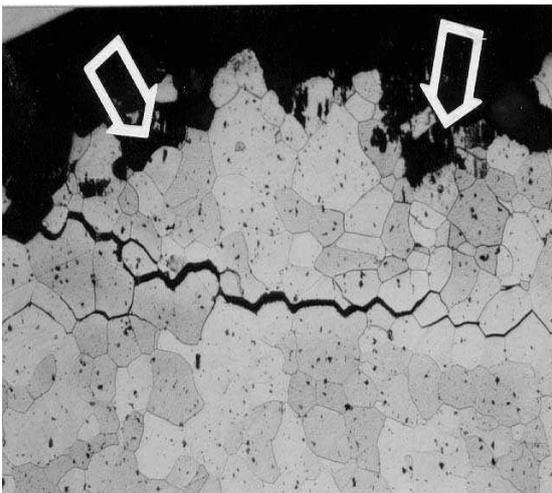


Fig. I. 4 Corrosion sous contrainte

I. 3. 6 Corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

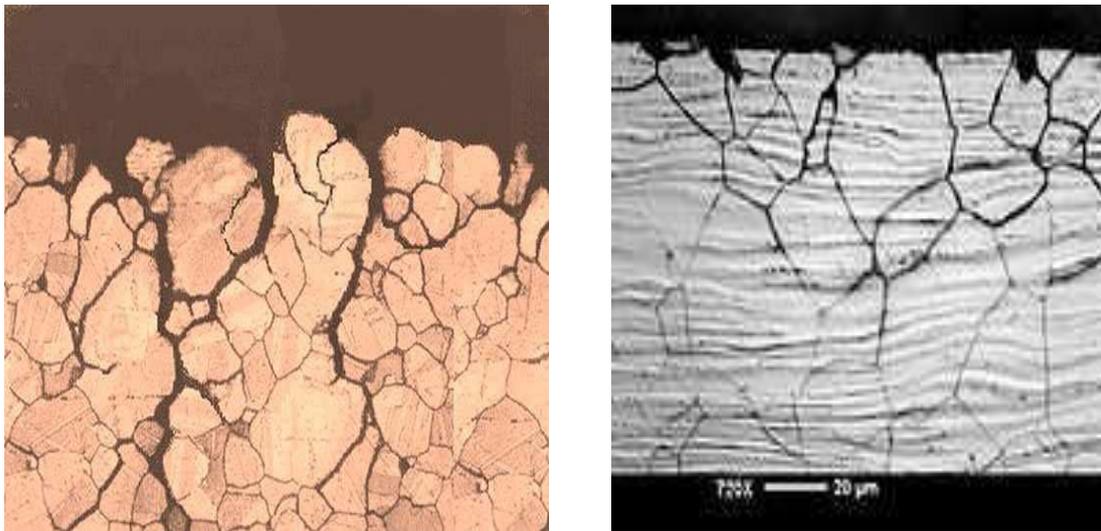


Fig. I. 5 Corrosion Inter granulaire

Le coût occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, forme adapté, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec le quel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

I. 4. LUTTE CONTRE LA CORROSION

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

I. 4. 1 Applications de revêtements

Pour que les réactions anodiques et cathodiques ne se produisent pas, on isole le métal du milieu corrosif à l'aide de revêtements, qui peuvent être classés en trois familles soit:

- Revêtements métalliques qui peuvent être anodiques ou cathodiques.
- Revêtements non métalliques (peintures, matière plastique...).
- Des oxydes protecteurs.

I. 4. 2 Emploi d'alliage passivable

Cette méthode consiste à choisir un alliage qui forme une couche de passivation stable dans les conditions d'utilisation. Cette couche protège donc le métal contre la corrosion. Les principaux alliages passivables sont les aciers inoxydables contenant du chrome et de l'aluminium.

I. 4. 3 Par l'utilisation d'inhibiteurs

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu [10, 11].

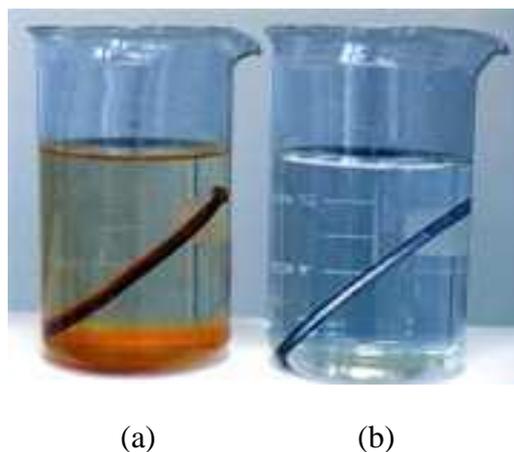


Fig. I. 6 Métal au contact d'un milieu agressif : (a) sans inhibiteur de corrosion, (b) avec inhibiteur de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif [12, 13].

D'une manière générale, un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Etre stable aux températures d'utilisations.
- Etre efficace à faible concentration.

- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux [10].

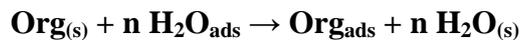
On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre et peintures...).
- Par réaction partielle (cathodique, anodique ou mixte).
- Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation...) [14].

I. 5. COMPORTEMENT DES INHIBITEURS EN MILIEU ACIDE

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse de corrosion.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. D'après Bockris [15], l'adsorption d'une substance organique à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par:

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

I. 5. 1. Type d'adsorption

L'adsorption des composés organiques peut être décrite par deux principaux types d'interaction à savoir l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption

sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [16].

I. 5. 1. 1 Adsorption physique

L'adsorption physique résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [17].

Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée. Les anions sont adsorbés aisément quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Le phénomène de synergie [18] observé dans l'inhibition de la corrosion du fer en milieu acide sulfurique par les cations ammoniums quaternaires, en présence des ions chlorure est interprété par la position de E_0 . Dans ce cas, l'inhibition est plus importante en présence des anions et des cations adsorbés que dans le cas où seuls les cations seraient adsorbés. Au potentiel de corrosion du fer en milieu H_2SO_4 , la charge du métal est positive et seule une très faible quantité des cations d'inhibiteurs s'adsorbe. Si on ajoute des ions chlorure à la solution acide, il adsorbe à la surface du fer et déplace E_0 vers des valeurs plus positives. Ainsi, l'anion Cl^- facilite l'adsorption des cations d'inhibiteur. Ce résultat explique la plus forte efficacité inhibitrice, de plusieurs cations organiques, de la corrosion du fer en milieu HCl comparée à celle obtenue en milieu H_2SO_4 [19].

I. 5. 1. 2 Chimisorption

La chimisorption est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Dans ce cas, les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Il est en général admis que, le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination.

Dans le cas d'un inhibiteur organique, le transfert d'électrons se fait par l'intermédiaire des orbitales ayant des électrons faiblement liés. Cette situation peut se produire avec des molécules ayant des liaisons multiples ou des noyaux aromatiques possédant des électrons π . Le transfert est, par ailleurs, favorisé par la présence d'hétéroatomes avec des paires libres d'électrons.

I. 5. 2 Structure moléculaire des inhibiteurs

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [20-39]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou mixte en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration.

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels que -NH_2 (amine), -SH (mercapto), -OH (hydroxyle), -PO_3^{-2} (phosphate)... La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (*Figure. I. 2*).

Notons que les chélates peuvent être formés à la surface du métal lorsque le composé organique contient plus d'un groupement fonctionnel, pouvant chacun former des liaisons avec les atomes du métal (chélation ou pontage: cf. Figure. I. 2) [40].

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique [41].
- L'influence exercée par le poids moléculaire [42].
- L'importance de la configuration moléculaire [43].
- L'influence des différents descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et le moment dipolaire μ déterminés par la mécanique quantique.

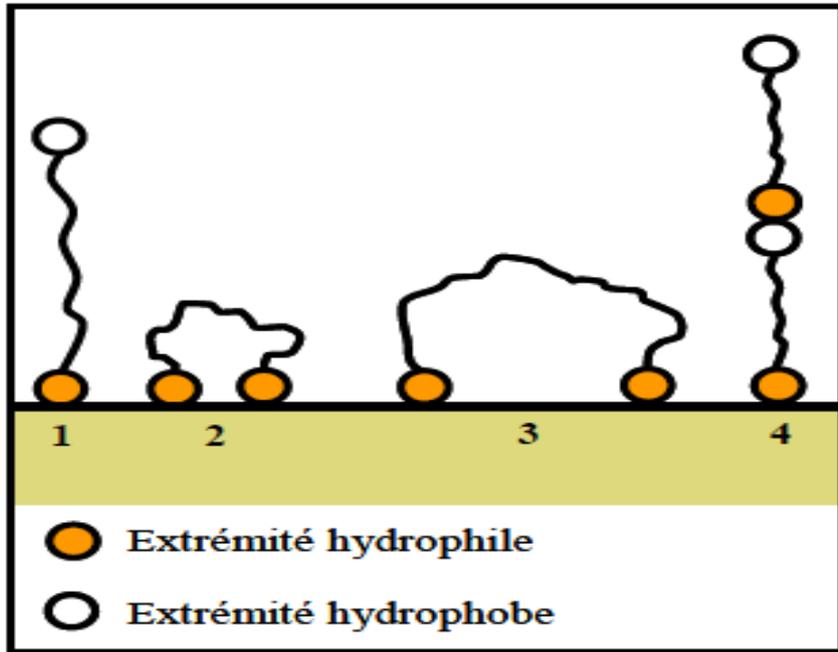


Figure. I. 6: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I. 5. 3 Influence de la densité électronique

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [44, 45]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant: O < N < S < Se < P.

I. 5. 4 Influence de la concentration

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes:

I. 5. 4. 1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de **LANGMUIR** suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [46]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (3)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = b C_{inh} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (5)$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{b} + C \quad (6)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

I. 5. 4. 2 Isotherme de Temkin

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbé est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ , les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de **TEMKIN** est:

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (6)$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

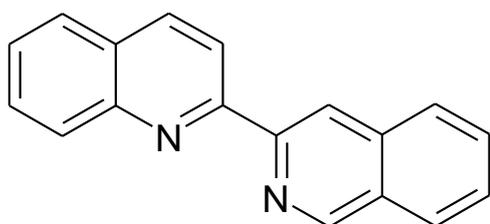
I. 6. HETEROCYCLES UTILISES COMME INHIBITEURS DE CORROSION EN MILIEU ACIDE

Les inhibiteurs jouent un rôle très important dans le contrôle de la corrosion de l'acier en milieu acide. L'utilisation principale des inhibiteurs dans les solutions acides se situe dans les procédés industriels de nettoyage [47-50]. Les inhibiteurs en milieu acide exigent un groupe polaire par lequel la molécule peut s'attacher à la surface métallique. La taille,

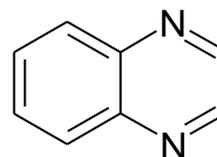
l'orientation et la forme de la molécule sont des paramètres déterminants dans l'inhibition de la corrosion [51,52].

Des composés contenant les hétéroatomes N et S se sont révélés être de bons inhibiteurs de corrosion [53]. Machu a recommandé l'utilisation des composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique [43]. Hackerman a montré que l'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote conduit à une meilleure efficacité inhibitrice [54]. Les composés contenant les hétéroatomes d'azote ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieux acides [55, 56]. L'utilisation des composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice [57,58]. Selon Every et Riggs [59], un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement l'azote ou du soufre.

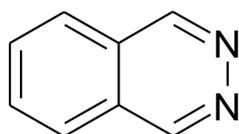
Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice, l'influence de quelques composés hétérocycliques contenant plusieurs atomes d'azote sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique a été étudié par Zucchi et coll. [60]. Parmi les substances étudiées, nous citons la 2-bis-quinoline (1), la quinoxaline (2), la phtalazine (3) et la 2-mercaptopyrimidine (4). Ces substances ont montré des bonnes efficacités inhibitrices (80-90 %) dans un domaine de température de 25 à 60 °C.



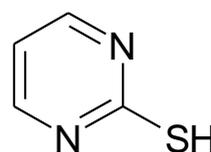
1



2



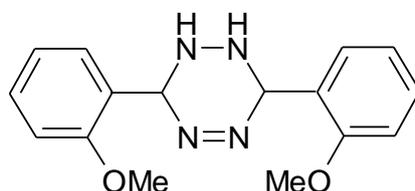
3



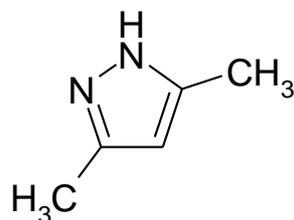
4

Elkadi et coll. [61] ont étudié l'influence du 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tétrazine sur la corrosion de l'acier en milieu acide par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Une meilleure efficacité

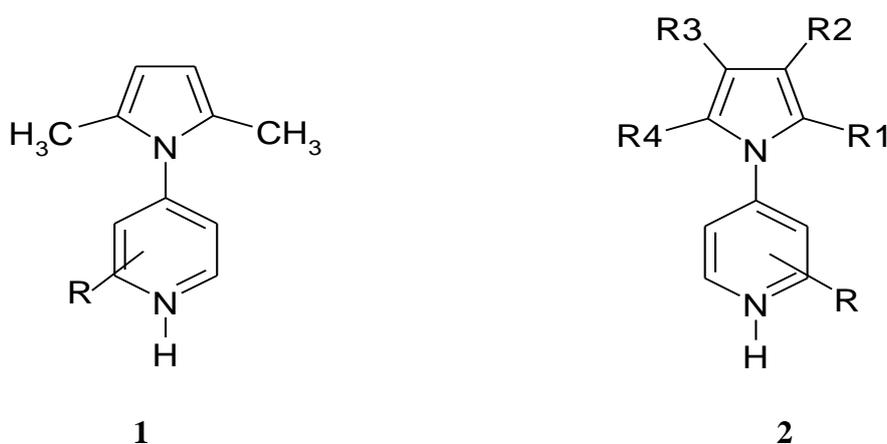
inhibitrice a été trouvée en milieu chlorhydrique molaire. Les courbes de polarisation montrent qu'il agit comme inhibiteur mixte dans HCl 1M et en tant qu'inhibiteur cathodique dans H₂SO₄ 0,5M. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation du coefficient d'adsorption et l'efficacité est indépendante de la température.



Touhami et coll. [62] ont étudié quelques composés pyrazoliques comme inhibiteurs de corrosion pour le fer en milieu chlorhydrique molaire. Le 3,5-diméthyl-pyrazole s'est avéré le meilleur inhibiteur et son efficacité inhibitrice atteint une valeur de l'ordre de 83% à 10⁻³ M.

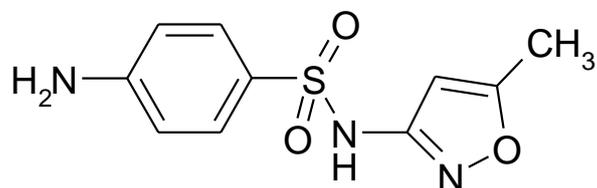


Stupnisek et coll. ont étudié l'effet des divers pyrroles substitués (**1**, **2**) sur la corrosion de fer en milieu acide en utilisant des méthodes électrochimiques [63]. Une corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice a montré que l'efficacité des pyrroles est influencée par le type et la position de groupes fonctionnels. Ainsi, le N-aryl-pyrrole contenant du fluor en position ortho s'est avéré le meilleur inhibiteur.

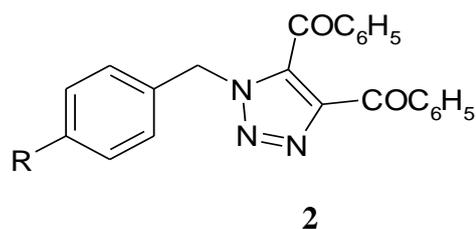
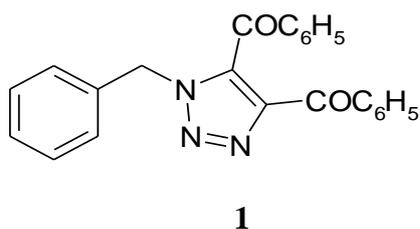


R = Alkyl ou Halogène

L'effet du sulphaméthoxazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1 M a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des meilleures efficacités inhibitrices [64].

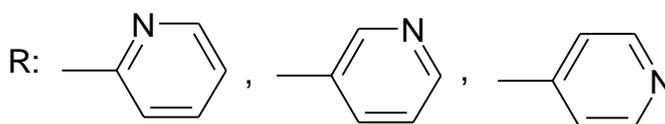
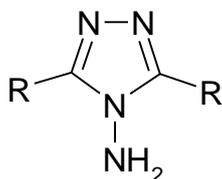


L'effet du 1-benzyl-1-H-4,5-dibenzoyl-1,2,3-triazole (1) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique 1% a été étudié par Abdennabi et coll. [65]. Une efficacité inhibitrice de l'ordre de 95% a été obtenue pour l'inhibiteur étudié. Les mêmes auteurs ont également étudié l'effet de substitution de la position para du groupement benzyle dans le composé (2). L'efficacité inhibitrice obtenue évolue selon l'ordre suivant : H > Br > CH₃ > NO₂.

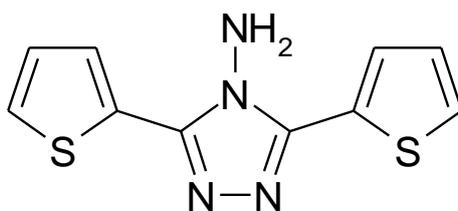


R: Br, CH₃, NO₂

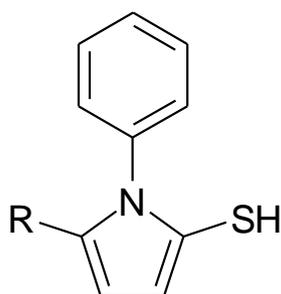
L'influence du 2,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazoles (n = 1, 2, 3) sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire a été étudié par Mernari et coll. [66]. Le 2,5-bis(3-pyridyl)-4-amino-1,3,4-triazole s'est avéré le meilleur inhibiteur.



L'effet du 3,5-bis(2-thienyl)-4-amino-1,2,4-triazole sur la corrosion de l'acier dans les solutions HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudié par Bentiss et coll. [67] en utilisant la perte de poids et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé est fortement adsorbé sur la surface métallique et considéré comme une substance non toxique.

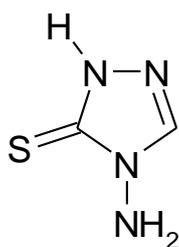


L'influence de quelques triazoles substitués sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M et H₂SO₄ 0,5 M a été étudiée par Quraishi et coll. [68]. Les valeurs de l'énergie d'activation et de l'énergie libre d'adsorption ont été calculées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de corrosion.

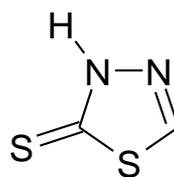


R: CH₃(CH₂)₁₀, CH₃(CH₂)CH=CH(CH₂)₇, CH₃=CH(CH₂)₈

L'effet du 4-amino-3-thio-1, 2,4-triazoline (1) et du 2-amino-5-thio-1, 3,4-thiadiazole (2) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu H₂SO₄ 3 M a été étudié par Osman et coll. [69]. La présence d'un atome supplémentaire de soufre dans le composé (2) augmente notablement son efficacité inhibitrice.

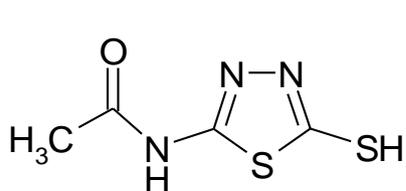


1

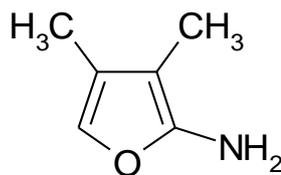


2

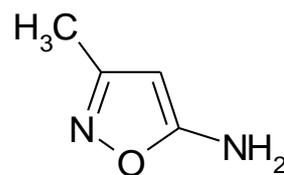
L'efficacité inhibitrice de quelques composés organiques hétérocycliques à savoir le 2-acétylamino-5-mercapto-1, 3,4-thiadiazole (1), le 3, 4-diméthyl-5-aminoiso-oxazole (2), le 3-méthyl-5-aminoiso-oxazole (3), le 2-acétylamino-5-sulphamoyl-1,3,4-oxadiazole (4), le 4-méthyl-5-oxazole-carboxamide (5) et le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde (6), a été étudiée sur le fer en milieu chlorhydrique à 20°C et en milieu sulfurique de 20 à 60°C [70]. Parmi ces composés, le 4-méthyl-5-imidazole-carbaldehyde a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique 5N.



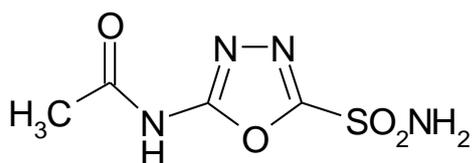
1



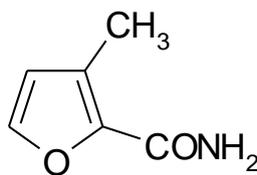
2



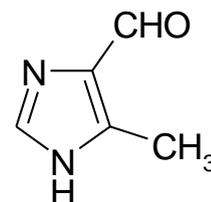
3



4

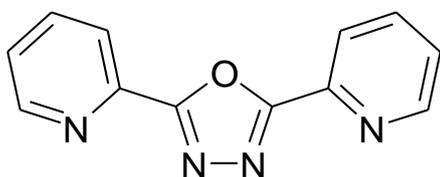


5

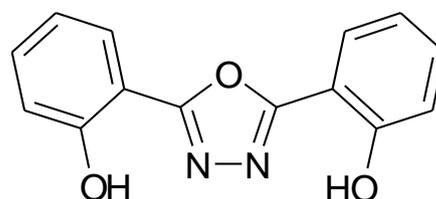


6

L'effet du 2, 5-bis (2-pyridyl)-1, 3,4-oxadiazole (**1**) et du 2,5-bis (2-hydroxyphenyl)-1, 3,4-oxadiazole (**2**) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide (HCl 1M, H₂SO₄ 0,5M) a été étudié par Bentiss et coll. [59]. Ces oxadiazoles sont efficaces dans les deux milieux, mais la meilleure efficacité a été trouvée en milieu HCl. Le composé (**2**) s'est avéré le plus efficace, ceci est dû à l'introduction du groupement (-OH) dans le cycle aromatique à la position ortho.

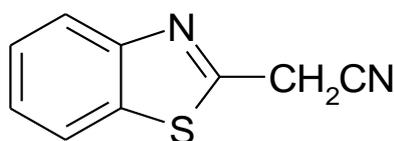


1

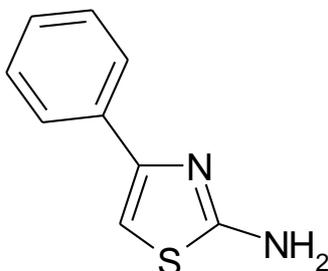


2

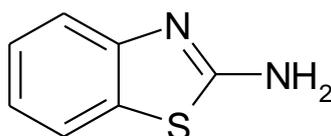
L'effet du 2-cyanométhyl-benzothiazole sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique molaire dans un domaine de température de 25 à 60 °C a été étudié par El-Rehim et coll. [71]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température. Les paramètres thermodynamiques ont été calculés dans le but de comprendre le mécanisme d'inhibition.



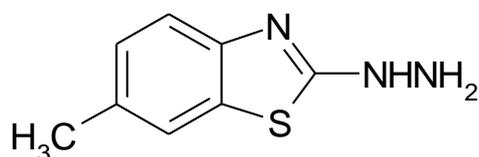
Le 2-amino-4-phenyl-thiazole et quelques imines ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique par gravimétrie et courbe de polarisation. Ces composés ont révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique [72,73].



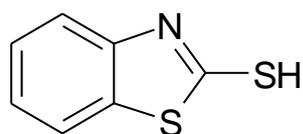
L'influence du 2-amino-benzothiazole et de quelques dérivés substitués a été étudiée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu sulfurique dans un domaine de température de 35 à 60 °C [74]. L'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température.



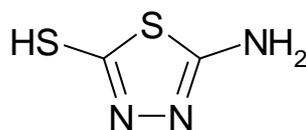
Ajmal et coll. [75] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 2-hydrazino-6-méthylbenzothiazole sur la corrosion de l'acier en milieux HCl 1M et H₂SO₄ 0,5M par les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ce composé a montré des efficacités inhibitrices supérieures à 90% en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus indiquent que ce composé est un inhibiteur de type mixte en milieu H₂SO₄ 0,5M et il agit comme inhibiteur cathodique en milieu HCl 1M.



Chaudhary et coll. [76] ont étudié l'effet du 2-mercapto-benzothiazole (1) et du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (2) sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 en milieu sulfurique 10 M, dans un domaine de température de 20 à 40°C, par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue avec la température.

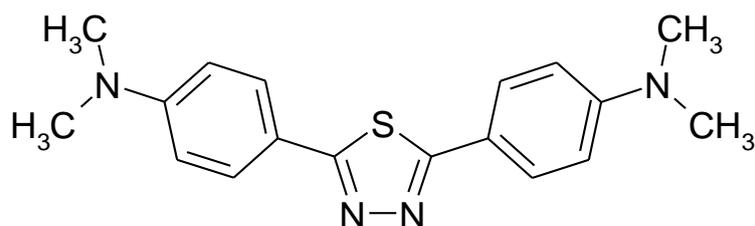


1

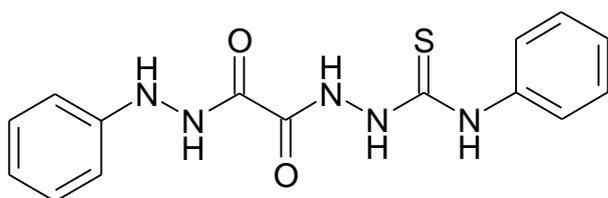


2

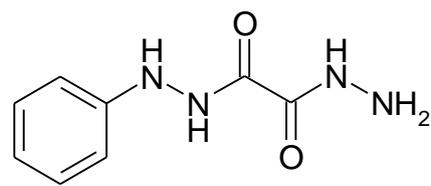
Bentiss et coll. [77] ont synthétisé une nouvelle classe d'inhibiteurs de corrosion, à savoir le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole. Son pouvoir inhibiteur sur la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique et sulfurique a été étudié par la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les courbes de polarisation ont prouvé que le 2,5-bis(4-diméthylaminophenyl)-1,3,4-thiadiazole est un inhibiteur mixte. La diminution de l'énergie libre d'adsorption a montrée que l'inhibiteur est chimisorbé sur la surface métallique.



Larabi et coll. ont consacré leur études à la synthèse et à l'étude de l'effet de l'inhibition du N-phénylhydrazide N'-phénylthioisemicarbazide oxalique (**PHPTO**) et du N-phényldihydrazide oxalique (**PDHO**) vis à vis de la corrosion d'un acier doux dans HCl 1M et du cuivre dans HNO₃ 1M [78-80]. Les même chercheurs ont étudié l'effet de synergie entre les ions iodure et le poly (4-vinylpyridine) sur la corrosion de l'acier doux dans H₂SO₄ 0,5M et HCl 1M [81, 82].



PHPTO



PDHO

corrosion de l'acier laminé à froid que ce soit dans H_2SO_4 0,5 M ou dans $HClO_4$ 1M. L'efficacité inhibitrice du NPTU augmente avec la température et à partir des valeurs des énergies d'activation ils ont montré que le NPTU est adsorbé chimiquement à la surface du métal.

I. 7. LES METHODES D'EVALUATION DE LA CORROSION

I. 7. 1 La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (7)$$

V_{corr} peut être exprimé en $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

Où V_{corr} et V_{inh} sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

I. 7. 2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

I. 7.3 Techniques d'analyses de surface

Il existe plusieurs méthodes permanent l'analyse de la surface d'un matériau. On peut citer deux techniques couramment utilisées.

I. 7.3.1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons **XPS** (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est considérée comme la méthode la plus adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

I. 7.3.2 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

I. 8 CONCLUSION

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. Ils présentent l'originalité d'être le moyen efficace d'intervention sur le milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. Les inhibiteurs contenant les groupements amines ou thiol, présentent des pouvoirs protecteurs intéressants et sont actuellement les plus utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.A. Quraishi, D. Jamal, *Corrosion* 56 (2000) 156 et A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* **45** (2003) 33 .
- [2] S. Rengamani, S. Muraiidharan, M. Kulandainathan, S. Veuli.atakrisna, *J. Appl. Electrochem.*, **4** (1994) 355et H. Kaescher, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 191).
- [3] E. Khamis, *Corrosion* 46 (1990) 476.et G. Schmitt, K. Bedbur, Proceedings of the 9th International Congress on MetalUc126Corrosion, Toronto, Canada, 1984, vol. 1.
- [4] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux.*, 1st Edition, Alden Press, Oxford (1993).
- [5] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, *J. Talbot., Métallurgie Générale.*, Masson Editeurs (1969).
- [6] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [7] P. Olav Gartland, « *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines* », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [8] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, « *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*», 207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai (2005).
- [9] R. D. Kane, S. Srinivasan, « *experience survey on corrosion monotoring and mitigation techniques for sweet well production.* », CLI International, INC, HOUSTON, TX,
- [10] M. FONTANA and N. GREEN, *Corrosion engineering*, Mc.Graw-hill (1978).
- [11] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébére, *Corrosion et anticorrosion.*, chapitre 13.Lavoisier, Paris (2002).
- [12] H. E .Waldip, *Corrosion.*, **4** (1948) 611.
- [13] NACE Glossary of corrosion Terms, *Materials Protection.*, **4** (1965) 79.
- [14] K. Rahmouni, Thèse de doctorat, Université Pierre &Marie Curie .Paris VI. Déc (2005).
- [15] C. Fiaud, « *inhibiteur de corrosion* », Université Pierre &Marie Curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, *Traité corrosion-Vieillessement*, **1005** (2006) 1-14.
- [16] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.

- [17] D. Landolt. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, **12** (1997).
- [18] S. Bradford, *Corrosion and Protection*., Van Nostrand Reinhold, New York (1992).
- [19] J. O'M. Bockris, D. A. D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1965) 736.
- [20] J. G. N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **453** (1980).
- [21] L. I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths London, **147** (1962).
- [22] I. L. Rosenfeld, *Corrosion Inhibitors*., McGrawHill, New York (1981).
- [23] T. Murakawa, N. Hackerman, *Corros. Sci.*, **4** (1964) 387.
- [24] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [25] F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Brunoro, *Corros. Sci.*, **33** (1992) 1135.
- [26] J. Uhrea, K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 3245.
- [27] J. O'M. Bockris, B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2237.
- [28] G. Banerjee, S. N. Malhotra, *Corrosion.*, **48** (1992) 10.
- [29] G. Schmitt, *Corros. J.*, **19** (1984) 165.
- [30] G. Lewis, *Corros. Sci.*, **22** (1982) 579.
- [31] S. Rengamani, T. Vasudevan, S. V. K. Iyer, *Ind. J. Technol.*, **31** (1993) 519.
- [32] A. B. Tadros, B. A. Abdenaby, *J. Electroanal. Chem.*, **246** (1988) 433.
- [33] R. J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 545.
- [34] R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1972) 383.
- [35] N. Elkadar, K. Nobe, *Corrosion.*, **32** (1976) 128.
- [36] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [37] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [38] G. Xue, J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, **40** (1990) 327.
- [39] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.*, **20** (1978) 88.
- [40] C. Tornkvist, D. Thiery, J. Bergam, B. Liedberg, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 58.
- [41] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 7380.
- [42] R. Walker, *Corrosion.*, **31** (1975) 97.
- [43] C. Oneal, R. N. Borger, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 9.
- [44] D. C. Zocher, *Mater. Perform.*, **15** (1976) 33.
- [45] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 138.

- [46] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion.*, **20** (1968) 407.
- [47] G. Schmitt, B. Olbertz, *Werkstoffe und Korrosion.*, **29** (1978) 451.
- [48] N. S. Rawat, G. Udayabhanu, R. K. Arora, *Trans. Seast.*, **20** (1985) 63.
- [49] A. Kozłowska, H. Kryszczyńska, E. Radomska et S. Włodarczyk, *Powłoki Onchr.*, **14** (1986) 8.
- [50] T. Das, *Metalloberfläche.*, **41** (1987) 465.
- [51] B. Skorupska, M. Studnicki, J. Leskiewicz, *Ochr. Prized, Korz.*, **29** (1986) 231.
- [52] S. L. Granese, B. M. Rosales, 10th International Congress on Mettalic Corrosion, Madras, India, **3** (1987) 2733.
- [53] W. Machu, 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **107** (1971).
- [54] N. Harckerman, R. M. Hurd, 1st International Congress on Mettalic Corrosion, Butterworths, London, **166** (1962).
- [55] B. Sathianandan, K. Balakrishan, N. Subramanyan, *Corros. J.*, **5** (1970) 270.
- [56] P. N. G. Shankar, K. I. Vasu, *J. Electrochem. Soc. India.*, **32** (1983) 47.
- [57] K. Shekhter, N. Lokhonya, V. Kollot, E. Tamilets, T. Tallin, *Politekh. Inst.*, **542** (1983) 95.
- [58] A. G. Alshkel, M. Hefny, A. R. Ismail, M. A. El-basiony, *Corros. Prev. & Cont.*, **34** (1987) 155.
- [59] R. L. Every, O. L. Riggs, *Mat. Prot.*, **3** (1964) 46.
- [60] F. Zucchi, G. TrabANELLI, 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **330** (1990).
- [61] L. Elkadi, B. Mernari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 703.
- [62] F. Touham, A. Aouniti, Y. Abbed, B. Hammouti, S. Kertit, A. Ramdani, *Bull. Electrochem.*, **16** (2000) 245.
- [63] E. Stupnisek-Lisac, M. Metikos-Hukovic, D. Lenticic, J. Vorkapic-Furac et K. Berkovic, *Corrosion.*, **48** (1992) 924.
- [64] E. E. El-Sherbini, *Mater.Chem. Phys.*, **61** (1999) 223.
- [65] A. M. S. Abdennanbi, A. I. Abdulhadi, S. T. Abu-orabi, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1791.
- [66] B. Mernari, H. Elattari, M. Traisnel, F. Bentiss, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **40** (1998) 391.
- [67] F. Bentiss, M. Lagrenée, M. Traisnel, J. C. Hornez, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 789.
- [68] M. A. Quraishi, D. Jamal, *J. Appl. Electrochem.*, **32** (2002) 425.

- [69] M. M. Osman, E. Khamis, A. Micheal, *Corros. Prev. & Cont.*, **41** (1994) 60.
- [70] E. Stupnisek-Lisac, Z. Ademovic, 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **10** (1995) 257.
- [71] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, **42** (2000) 127.
- [72] S. S. Abd, El-Rehim, S. A. M. Refacy, F. Taha, M. B. Saleh, R. A. Ahmed, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 429.
- [73] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1253.
- [74] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal et M. Ajmal, *Trans. Indian Inst. Met.*, **51** (1998) 431.
- [75] M. A. Quraishi, M. A. W. Khan, D. Jamal, M. Ajmal, S. Muralidharan, S. V. K. Iyer, *Bri. Corros. J.*, **32** (1997) 72.
- [76] M. Ajmal, A. S. Mideen, M. A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **36** (1994) 79.
- [77] R. S. Chaudhary, A. Singh, *J. Electrochem. Soc. India.*, **46** (1997) 119.
- [78] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [79] L. Larabi, Y. Harek, O. Benali, S. Ghalem, *Prog. Org. Coat.*, **54** (2005)256].
- [80] Y. Harek, L. Larabi, *Kem. Ind.*, **53** (2004) 55.
- [81] L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Port. Electrochim. Acta.*, **24** (2006) 337
- [82] L. Larabi, Y. Harek, M. Traisnel, A. Mansri, *J. Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 833.
- [83] L. Larabi, Y. Harek, *Portugaliae Electrochimica Acta.*, **22** (2004)227.
- [84] O. Benali, L. Larabi, B. Tabti, Y. Harek, *Anti-Corros. Meth. Mater.*, **52** (2005) 280.
- [85] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengembre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.
- [86] L. Larabi, O. Benali, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *Appl. Surf. Sci.*, **253**(2006)1371.
- [87] H. B. Ouic1, O. Benali, Y. Harek, S.S. Al-Deyab, L. Larabi, B. Hammouti, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (2012) 2304 – 2319.
- [88] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Saudi Chem. Soc.*, **14** (2010) 231.
- [89] O. Benali, L. larabi, S. M. Mekelleche, Y. Yarek, *J. Mater. Sci.*, **41** (2006) 7064.
- [90] L. Larabi, O. Benali, Y. Yarek, *Mater. Lett.*, **61** (2007) 3287.
- [91] O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (2009) 769.

CHPITRE II

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
SYNTHESE ET LA
CARACTERISATION DES DERIVES 1,
2,4 TRIAZOLES***

II. 1. Etude bibliographique sur la synthèse et caractérisation des triazoles

II. 1. Introduction

Les hétérocycles sont des composés cycliques dans lesquels un ou plusieurs atomes de carbone constituant le cycle sont remplacés par un hétéroatome, les plus connus sont l'azote, l'oxygène et le soufre. Est, les hétérocycles azotés constituent un intérêt particulier, de part leurs divers modes de synthèse ainsi que leurs propriétés biologiques remarquables. En effet, de nombreux hétérocycles azotés tels les triazoles sont connus pour leurs vertus diverses, permettant ainsi le développement de l'industrie chimique. Ils sont souvent utilisés comme additifs aux polymères [1] ainsi que comme inhibiteurs de corrosion [2]. On outre, l'incorporation des groupements thiol (thione), amine et d'autres dans ces composés permet d'améliorer leurs propriétés contribuant ainsi à élargir leurs champs d'applications.

II. 1. 1. Hétérocycles triazoliques

La nomenclature officielle des triazoles fut donné pour la première fois par *BLADIN* en 1885 aux systèmes cycliques azotés de formule brute $C_2N_3H_3$ [3]. La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans la chimie industrielle. En effet, il faut souligner les multiples applications de ces composés notamment en tant qu'herbicides, fongicides et agents antimicrobiens [4], ou encore dans l'inhibition de la corrosion ou ils sont sollicités pour leur efficacité protectrice vis-à-vis la corrosion des métaux [5].

Il existe deux types de triazoles, ils sont tous d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. On distingue :

- Les 1,2,3-triazoles ou v-triazoles,
- Les 1,2,4-triazoles ou s-triazoles.



1.2.3-triazoles 1.2.4-triazoles

Figure II. 1 Structure des triazoles

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse et caractérisation d'un hétérocycle triazolique, plus particulièrement 1,2,4-triazole, qui sera employé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux en milieu chlorhydrique HCl 1M.

II. 1. 2. Méthodes de synthèse des dérivés 1,2,4-triazoles

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse permettant l'obtention des dérivés du 1,2,4-triazole, la plupart se fait en plusieurs étapes [5, 6].

- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des nitriles avec de l'hydrazine.
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par cyclisation des acides thiosemicarbazides .
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction d'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides .
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide.
- Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1,3,4-oxadiazoles.

II. 1. 2. 1. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par condensation des nitriles avec de l'hydrazine

La méthode la plus simple pour accéder aux dérivés 4-amino 1, 2,4-triazoles (**1**), peut être réalisée à partir des nitriles. Différents protocoles expérimentales ont été élaborés à partir de ces composés [7-10]. En effet, de nombreux 3,5 diaryl 4-amino-1,2,4-triazoles ont été obtenus en faisant réagir un nitrile substitué de l'hydrazine, sans ou avec ajout de composé soufré [11, 12].

Certaines réactions de synthèse des 4-amino-1,2,4-triazoles présentent une première étape au cours de laquelle il se forme une dihydrotétrazine qui se réarrange en triazole soit dans des conditions acides ou à haute température [13]. Par ailleurs, Koshima et al. ont publié en 2002, la synthèse des mêmes 3,5-diaryl 4-amino 1, 2,4-triazoles sous irradiation micro-ondes [14]. L'utilisation de cette technique diminue fortement le temps réactionnel et augmente ainsi le rendement avec une régiosélectivité assez remarquable.

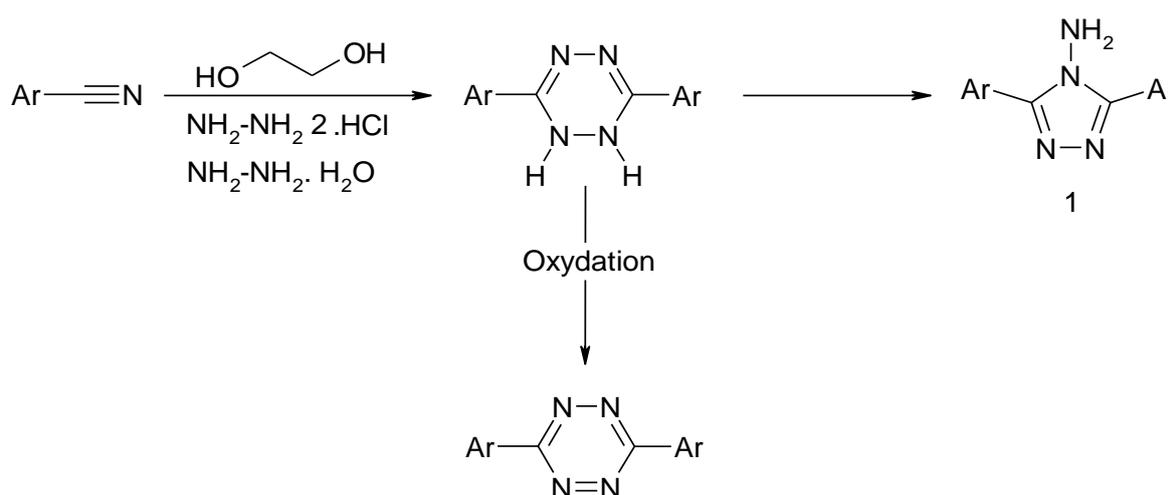


Schéma II. 1 Synthèse à partir des hydrazines

II. 1. 2. 2. Synthèse des 1,2,4-triazoles par cyclisation des acylthiosemicarbazides

Des travaux très intéressants concernant l'utilisation des acides thiosemicarbazides dans la synthèse des 1, 2,4-triazole 3-thiols ont été effectués [15]. Ce type de réaction reste toujours d'actualité vu le nombre d'articles récemment publiés dans ce contexte [16, 20]. La cyclisation intramoléculaire des acylthiosemicarbazides a été rapportée comme une excellente stratégie pour accéder aux 1, 2,4-triazoles 3 thiol substitués avec de bon rendement. En effet, le 1, 2,4- triazoles 3-Thiol (**4**) substitué à la position 5 a été obtenu par cyclisation intramoléculaire de thiosemicarbazides correspondant (**3**) dans une solution d'hydroxyde de potassium [21].

Il est intéressant de signaler que l'acide thiosemicarbazide(**3**) a été synthétisé par condensation de l'acide hydrazide correspondant (**2**) avec le thiocyanates de potassium en milieu acide chlorhydrique [22].

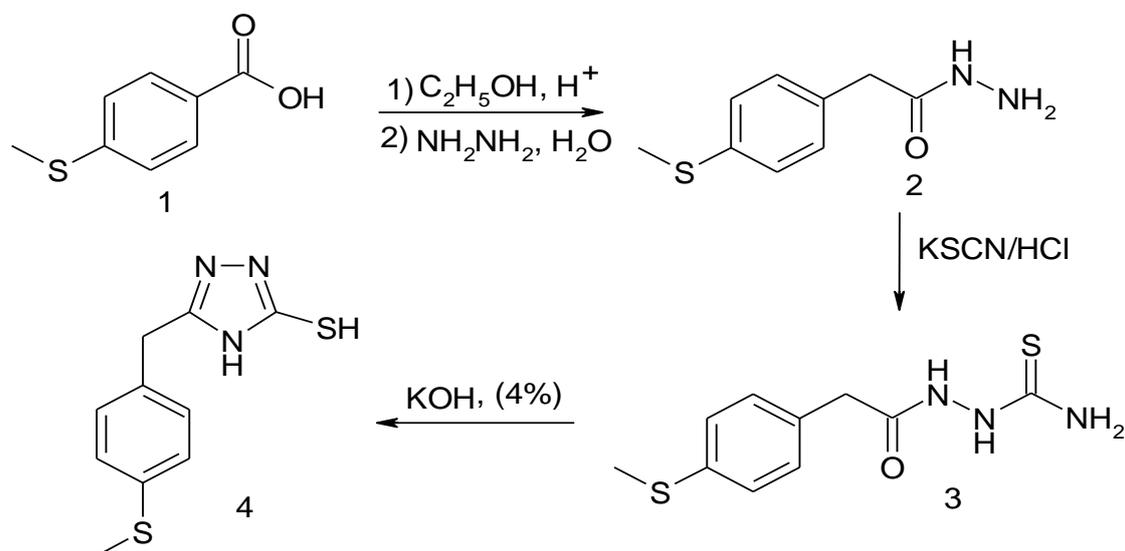


Schéma II. 2 Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides

Le composé (**7**) a été synthétisé par cyclisation du 4-phénylthiosemicarbazide (**6**) dans un bain d'huile à 130 °C pendant 2 h. on note que le triazole (**7**) est présent sous la forme thione comme confirmé par les résultats spectroscopiques (IR, RMN) [23].

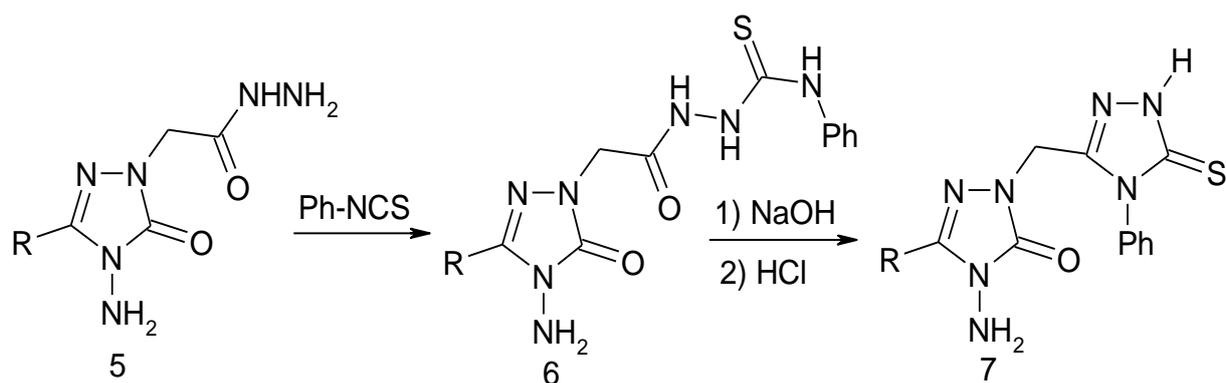


Schéma II. 3 Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides

Récemment une nouvelle voie de synthèse des 1,2,4 triazole 3-thiols en une seule étape et sans catalyseur basique a été mise au point consiste à la condensation de l'acide hydrazide (**8**) avec l'isothiocyanate dans le tétrahydrofurane (THF) durant 16 h pour fournir le triazole correspondant (**9**). L'alkylation du triazole dans le dichloroéthane (CH_2Cl_2) donne ainsi le thioalkyle correspondant (**10**) [24].

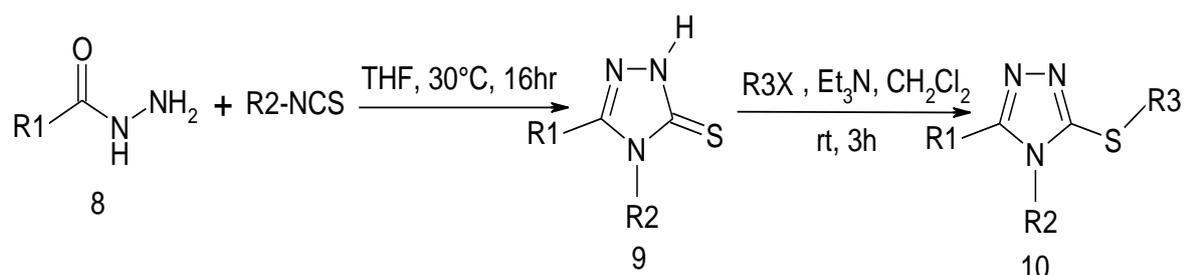


Schéma II. 4 Synthèse à partir des acylthiosemicarbazides

El Ashry et coll. ont décrit la synthèse des 1,2,4 triazoles en utilisant la micro-ondes [25, 26]. Le 5-(3-chlorobenzo[*b*]thien-2-yl)-4*H*-1,2,4 triazole 3-thiol (**12**) a été obtenu avec un rendement de 85% par cyclisation de l'acide thiosemicarbazide correspondant (**11**) en présence de l'hydroxyde de sodium, après 3 minute d'irradiation micro-ondes. Cette technique a permis de réduire considérablement le temps réactionnel par rapport à la méthode classique qui nécessite 4 heures de chauffage à reflux pour donner le même triazole avec 54% (**12**).

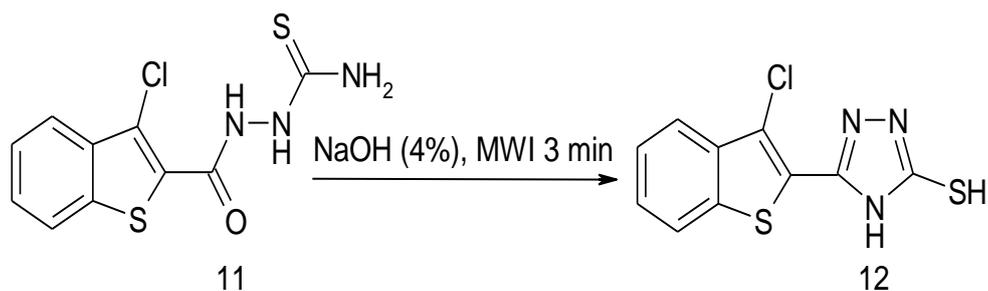


Schéma II. 5 Synthèse à partir des acylthiosemicarbazide (micro-onde)

II. 1. 2. 3. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par hydrazinolyse des thiocarbohydrazides

Différentes méthodes ont été rapportées dans la littérature pour la synthèse des 4-amino 1, 2,4 triazole 3-thiols; la plus connue implique l'hydrazinolyse des dithiocarbohydrazides. En effet, la réaction de l'acide **furoïque**hydrazide (**13**) avec le sulfure de carbone (CS_2) dans une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium forme le dithiocarbohydrazide (**14**), son traitement avec l'hydrazine hydraté conduit à la formation du 5-(2-furanyl)-4-amino-1,2,4 triazole 3-thiol (**15**) [27, 28].

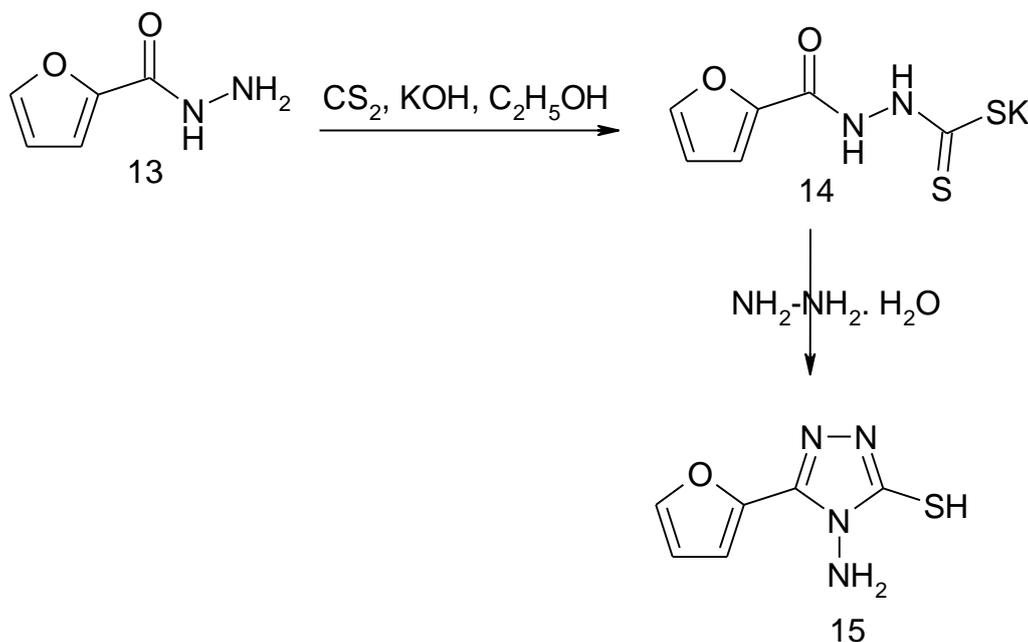


Schéma II. 6 Synthèse à partir de disulfure de carbone

La synthèse des 4-amino 1, 2,4 triazole 3-thiols par voie microonde permet de réduire la durée du synthèse des aminotriazoles en suivant le même protocole expérimental décrit précédemment et d'obtenir ces composés avec des rendements comparables à ceux obtenus par chauffage classique.

A titre d'exemple, le 4-amino-5-(3-chlorobenzothien-2-yl)-1,2,4-triazole-3-thiol (**17**) a été obtenu seulement après 3 min d'irradiation avec un rendement de 86%. Cependant, le chauffage à reflux donne le même composé avec un rendement de 72% après 4 h.

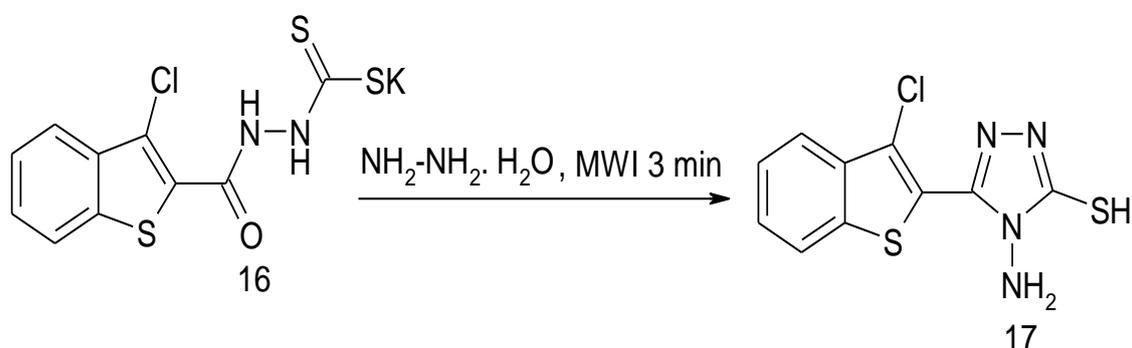
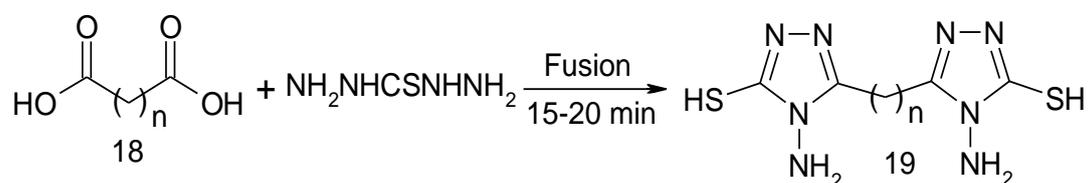


Schéma II. 7 Synthèse à partir de disulfure de carbone (micro-onde)

II. 1. 2. 4. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par réaction des acides carboxyliques avec le thiocarbohydrazide

Cette méthode a été également signalée dans la littérature. Elle se base sur la fusion des acides carboxyliques solides avec le thiocarbohydrazide. Par ailleurs, une série de bis [4-amino-3-mercapto 1,2,4-triazol-5-yl]alcanes (**19**) a été obtenue par fusion des acides maloniques, succiniques ou adipiques **18** avec le thiocarbohydrazide pendant 15 à 20 minutes [29]. Le benzène 1,4-bis[4-amino-3-mercapto 1,2,4-triazol-5-yl-méthoxy] (**20**) a été également préparé selon le même protocole [30].



n: 1, 2, 4

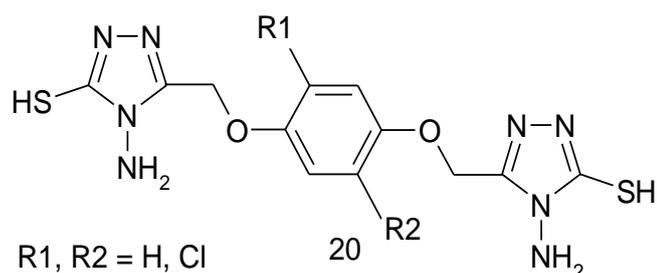


Schéma II. 8 Synthèse à partir de thiocarbohydrazide

Une autre méthode qu'été adaptée pour la synthèse du 5-(anilinoéthyl)-4-amino-3-mercapto-4H-1,2,4 triazole (**22**) consiste à chauffer sous reflux pendant 4 h les dérivés de l'acide anilinoacétique (**21**) avec le thiocarbohydrazide [31].

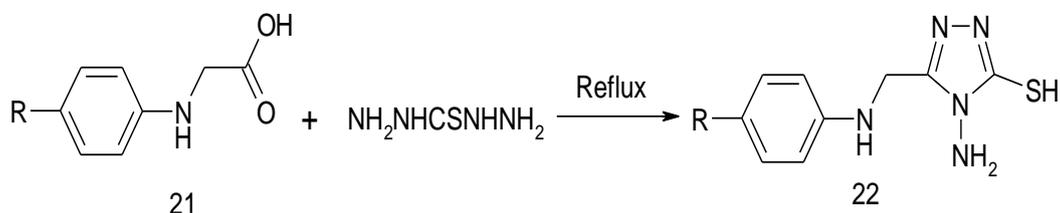


Schéma II. 9 Synthèse à partir de thiocarbohydrazide

II. 1. 2. 5. Synthèse des 1, 2,4-triazoles par transformation des 1, 3,4-oxadiazoles

Parmi les divers méthodes de synthèse permettant l'obtention des 4-amino-1, 2,4 triazole 3-thiols, une méthode peu commode a été élaborer à partir des 1,3,4 oxadiazoles. Ainsi, le traitement de 5-pyridin-4-yl-1, 3,4 oxadiazole 2-thiol (**24**) avec l'hydrazine hydraté a permis de convertir ce composé en 4-amino-5-pyridin-4-yl 1, 2,4 triazole 3-thiol (**25**) [32].

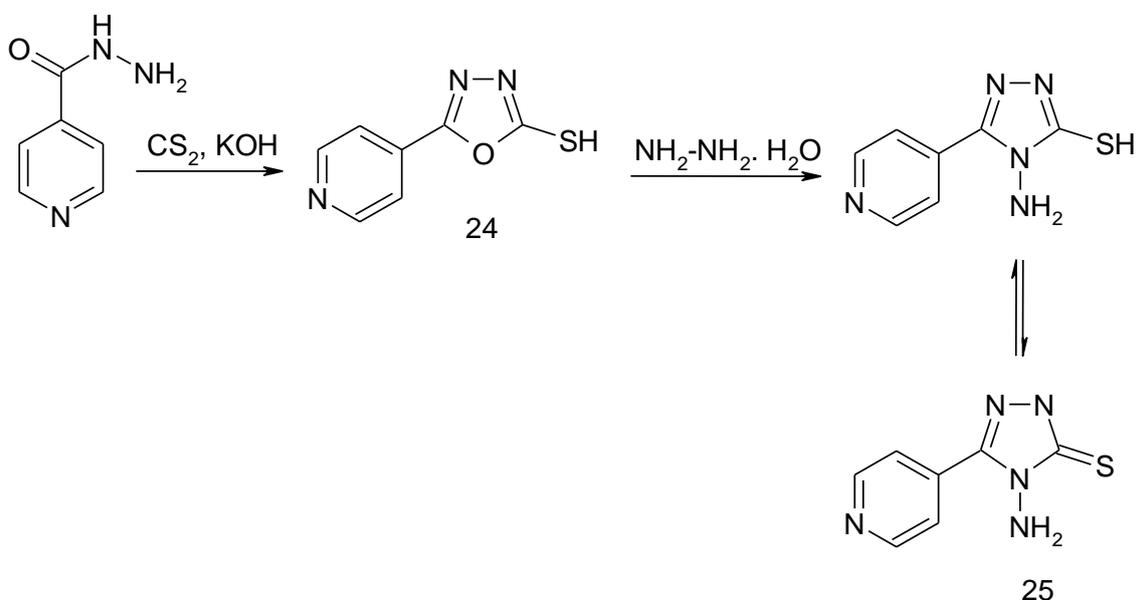


Schéma II. 10 Synthèse à partir des 1.3.4-oxadiazoles

II. 2. Applications des 1, 2,4-triazoles

Depuis leur lancement en 1973, les triazoles ont fourni une plateforme pour l'échange rapide de la recherche des composés hétérocycliques, dans les secteurs de la chimie organique, pharmaceutique et médicinale.

Plusieurs dérivés du 1,2,4-triazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion des métaux, et en particulier de l'acier. Tous les triazole substitués ont montré une bonne efficacité protectrice. L'effet de changer les groupements fonctionnels de quelques dérivés triazoles sur leur efficacité d'inhibition a été également rapporté en utilisant la méthode de perte de poids et les techniques potentiodynamiques. Le 5-(2-méthoxyphényl) 1,2,4-triazole 3-thione (**2-MTT**) (**26**) est avéré le meilleur inhibiteur de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique par rapport au 5-(2-hydroxyphényl) 1,2,4 triazole 3-thione (**2-HTT**) (**27**) et le 5-phényl 1, 2,4-triazole 3-thione (**5-PTT**) (**28**) [33-35].

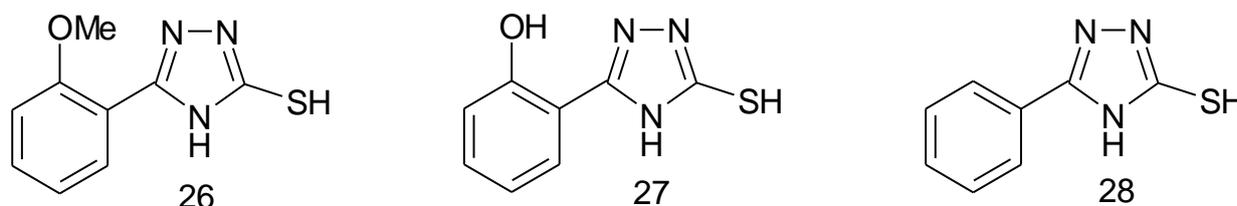


Figure II. 2 Structure des inhibiteurs triazoles

Les triazoles (**29**), (**30**) et (**31**) sont avérés comme inhibiteur efficace contre la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 [36].

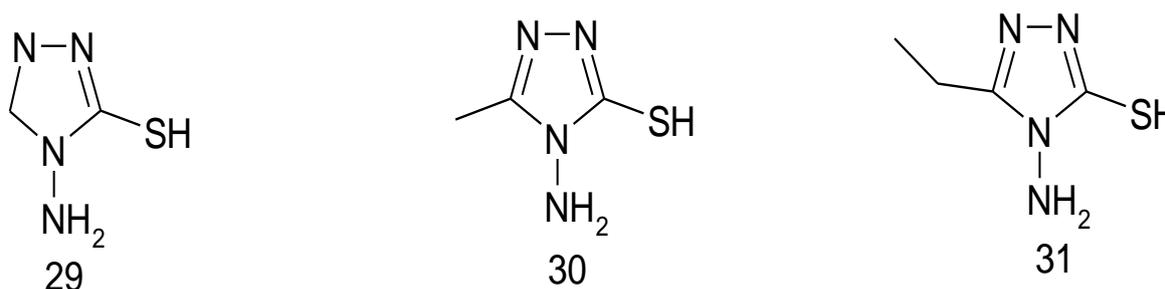


Figure II. 3 Structure des inhibiteurs 4-amino-triazoles

II. 3. Travail effectué

II. 3. 1. Synthèse de 5-(2-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thiol (2-MTT)

Notre dérivé hétérocyclique de la famille 1,2,4-triazoles 3-thione (ou 3-thiol) a été synthétisé au laboratoire PFE, par un enchainement comporte plusieurs réactions y compris l'estérification, substitution nucléophile, addition nucléophile et cyclocondensation [37, 39]. En effet, l'acide 2-méthoxybenzoïque (1) est subit une estérification par le méthanol absolu en présence d'une quantité catalytique de l'acide H_2SO_4 concentré. L'ester (2) obtenu est ensuite traité avec de l'hydrazine hydratée à 80% dans l'éthanol absolu comme solvant ce qui a abouti à la formation de benzohydrizide correspondant (3).

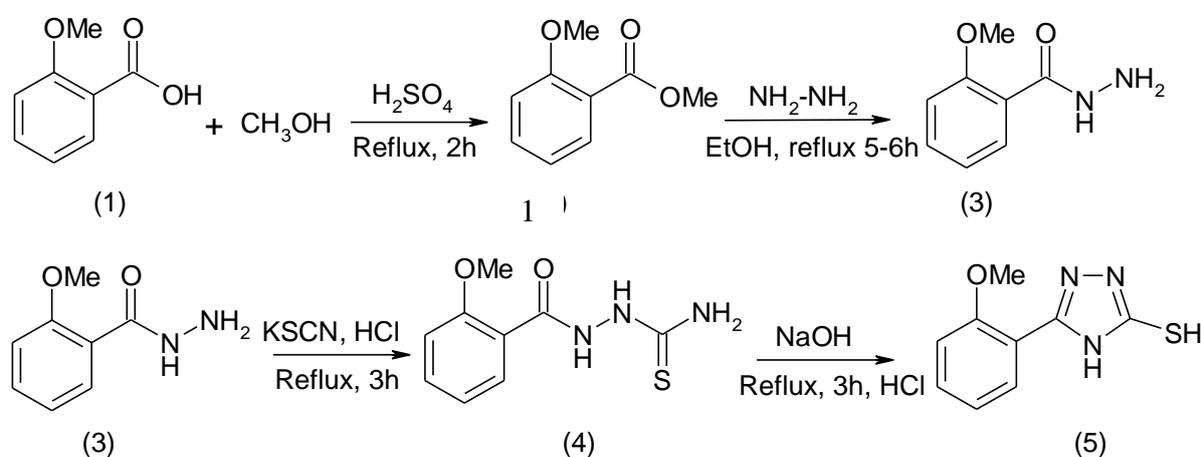


Schéma II. 11 Plan générale de synthèse de 5-(2-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thiol (2-MTT)

L'acylthiosemicarbazide (4) est préparé par addition nucléophile de benzohydrizide (3) sur le thiocyanate de potassium en milieu acide chlorhydrique pour donner l'acylthiosemicarbazides avec un bon rendement. La cyclisation intramoléculaire de cette intermédiaires acylthiosemicarbazides (4) dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (4%) sous reflux fournit le 5-(2-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole 3-thiol (5) [16].

II. 3. 1. 1 Synthèse 2-méthoxybenzoate de méthyle (2)

Dans un ballon de 250ml, on introduit (20g, 0,13 mole) d'acide 2-méthoxybenzoïque dans (40ml) de méthanol absolu, puis on ajoute 4ml d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré. Le mélange est porté à reflux pendant 2h. Le mélange est refroidi à la température ambiante et l'eau glacée est ensuite ajoutée, puis les deux phases sont séparées.

➤ Laver la phase organique avec une solution d'hydrogencarbonate de sodium $NaHCO_3$ à 5%. Puis avec de l'eau distillée et avec une solution saturée de NaCl.

➤ Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre. Filtrer et distiller le benzoate de méthyle à température ambiante.

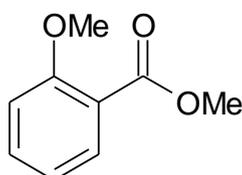


Figure II. 4 Structure 2-méthoxybenzoate de méthyle $C_9H_{10}O_3$

Mw=166g/mol

Aspect : liquide jaune Rdt = 95%

II. 3. 1. 2. Synthèse de 2-méthoxybenzohydrazide (3)

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de benzoate de méthyle (10g, 0.06 mole), hydrazine hydraté à 80% (6g, 0.12 mole) et l'éthanol (30ml) est chauffé sous reflux et agitation magnétique pendant 5 heures. Après refroidissement, un précipité sous forme de cristaux blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

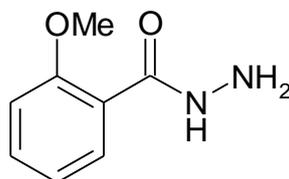


Figure II. 5 Structure de 2-méthoxybenzohydrazide $C_8H_{10}O_2N_2$

Mw=166g/mol

Aspect: Cristaux blanc Rdt= 81.50%

Tf=120°C

II. 3. 1. 3. Synthèse d'acylthiosemicarbazide (4)

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange benzohydrazide (3g, 0.0180 mole), thiocyanate de potassium (3.5g, 0.036mole) et l'acide chlorhydrique (20ml, 4N). Le mélange est porté à reflux et agitation pendant 3 heures. Après refroidissement, un solide blanc est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

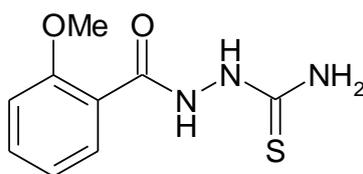


Figure II. 6 Structure de 2-méthoxybenzoyl thiosemicarbazide $C_9H_{11}O_2N_3S$

Mw=225 g/mol

Aspect : poudre blanche Rdt =72% Tf (°C)=180°C

II. 3. 1. 4. Synthèse de 5-(2-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thiol (2-MTT) (5)

Dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant, un mélange de benzoylthiosemicarbazide (0.43g, 0.002mole) d'hydroxyde de sodium NaOH à 5% est chauffée sous reflux et agitation magnétique pendant 3 heures. Après refroidissement à la température ambiante, la solution est acidifiée à pH=3 à 4 par l'acide chlorhydrique HCl pour donner un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'eau, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

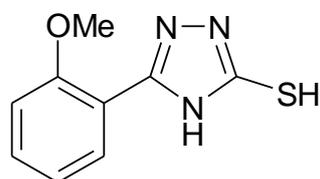


Figure II. 7 Structure de 5-(2-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thiol $C_9H_8N_3S$

Mw =207/mol

Aspect: poudre blanche Rdt =80%

Tf (°C)=206°C

Il est intéressant de signaler que le composé 5-(2-methoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thiol obtenu existe sous deux e tautomérique thione-thiol (Schéma II.12) [40].

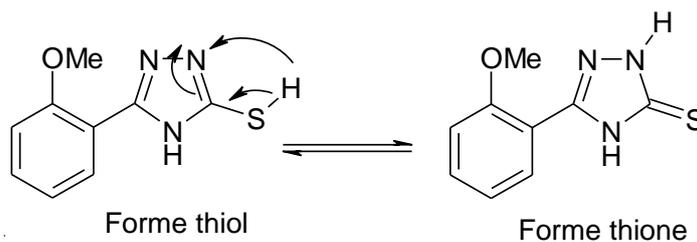


Schéma II. 12 : Equilibre tautomérique thione-thiol

II. 4. Résultats et discussions

Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un appareil banc kofler. Les spectres IR des composé synthétisé a été enregistré à l'état solide, sous forme de pastilles de KBr, sur un spectrophotomètre Jasco FT/ IR-4200 type A, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres R.M.N. ^1H et ^{13}C sont enregistrés dans le DMSO sur un appareil spectromètre de résonance magnétique nucléaire de type « AVANCE 300MHz de BRUKER ». Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm.

5-(2-méthoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol (5) [41]: Rt: 80%; Point de fusion: 206°C; 207g/mol. IR (KBr) cm^{-1} : 3303 (N-H), 3083.2-3006.8 (C-H, Ar), 2972.5-2843.4 (C-H, O-CH₃), 2658.8 (C=S), 1574.9 (C=N), 1496.2-1462 (C-C, Ar), 1296.4 (C-O-C); RMN H^1 (DMSO, 300 MHz, $\delta(\text{ppm})$) : 13.59 (s, 1H, NH), 13.1 (s, 1H, SH), 7.00-8.8 (m, 4H, Ar-H), 3.78 (s, 3H, O-CH₃).

Notre dérivé synthétisé à savoir, 5-(2-méthoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiol est caractérisé par un spectres IR qui montrent des bandes d'absorptions à environ 3303 cm^{-1} , attribuée aux groupement NH du noyau triazolique. La bande d'absorption observée à 1574.9 cm^{-1} caractérise le groupement imine (C=N) indiquant la formation probable du noyau triazolique. D'autre part, la présence une bande d'absorption caractéristique le groupement thione au voisinage de 2658.8 cm^{-1} indique l'existence, dans le composé final d'un équilibre tautomérique thiol-thione en accord avec les résultats de la littérature [42-43]. En outre le dérivé montre des bandes vers 3083.2-3006.8 cm^{-1} attribué caractérisant le motif aromatique.

Par ailleurs la forme thiol est confirmée par la RMN H^1 du proton par l'apparition d'un singulet, situé à 13,1 ppm correspondant au groupement (S-H) en accord avec la littérature [16]. Un autre singulet est observé à 13.59 ppm indiquant la présence du proton caractérisant la fonction amine (NH) du cycle triazolique. La présence du motif aromatique dans les composés 5-(3-méthoxyphenyl)-1,2,4-triazole 3-thiol est confirmé par l'apparition d'un massif complexe situé à 7.00-8.8 ppm correspondant aux protons du cycle groupement (Ar-H).

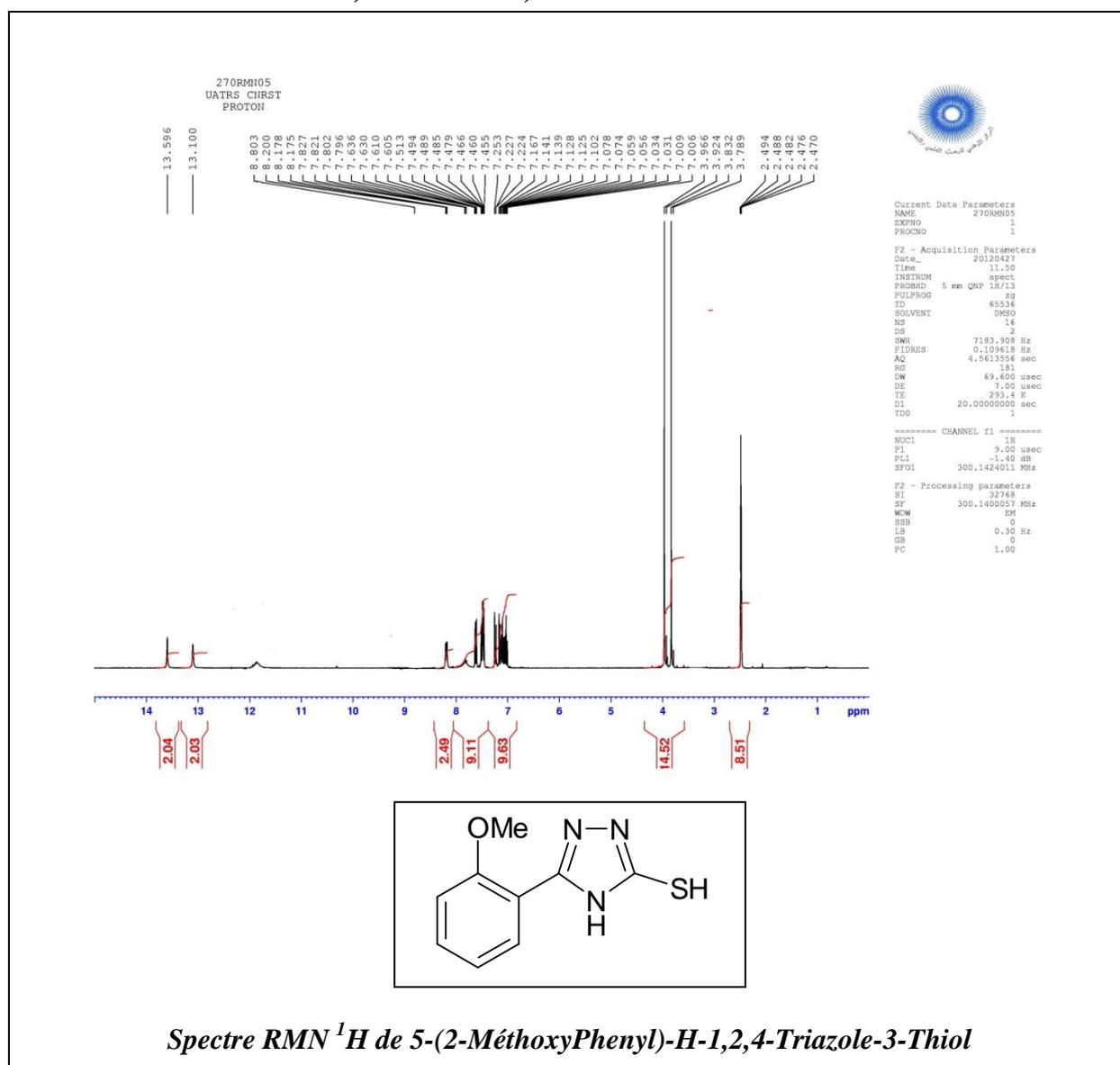
II. 5 Conclusion

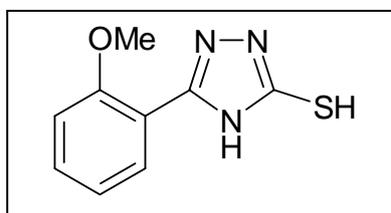
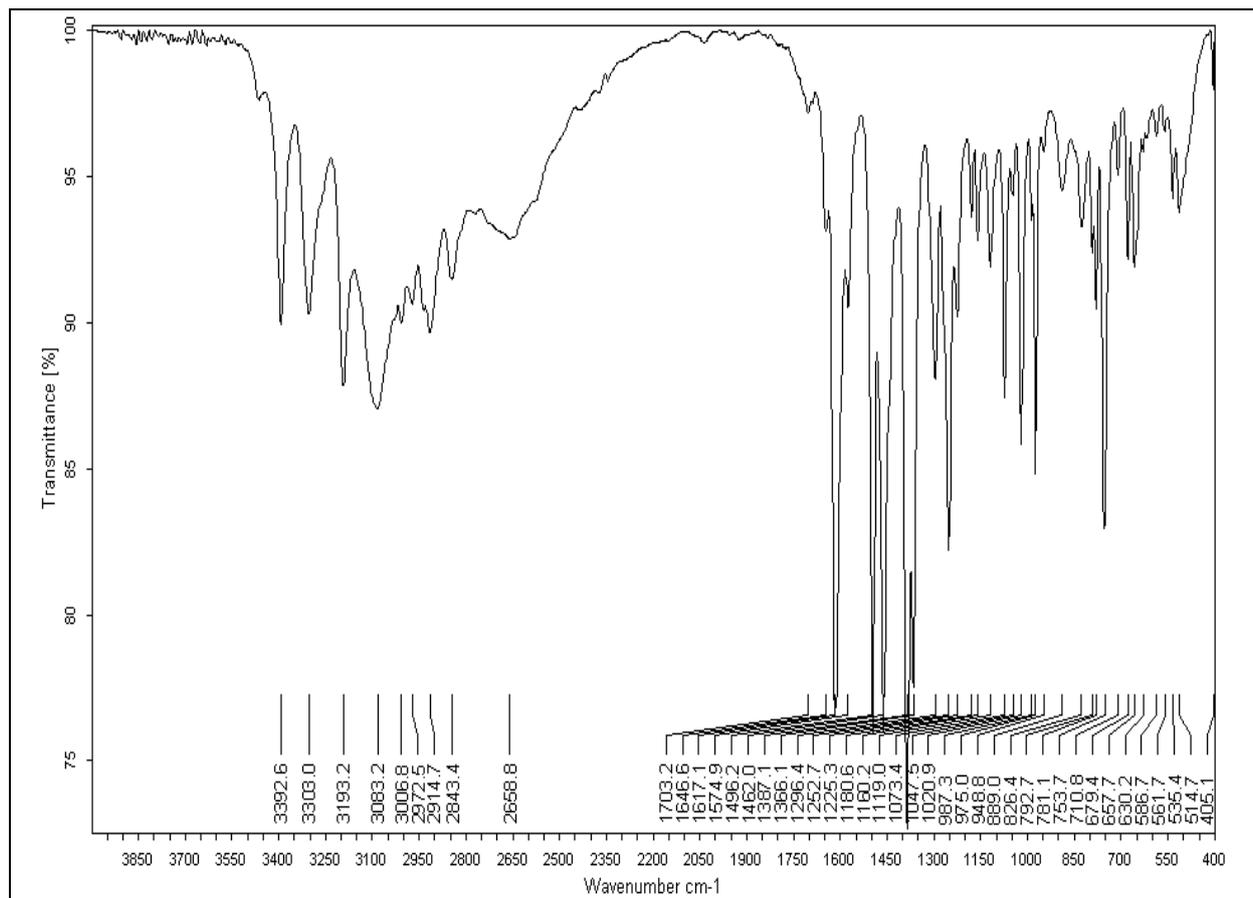
un hétérocycle de la famille 1,2,4-triazoles a été préparé par la méthode de cyclisation des thiosemicarbazide décrite plus haut. Cette stratégie porte sur le traitement de l'acyclhydrazide obtenu par addition de l'hydrazine hydraté sur l'ester correspondant avec le thiocyanate de potassium en milieu acide chlorhydrique pour accéder à l'intermédiaire

acylthiosemicarbazide. Par ailleurs, La cyclisation déshydratante de l'intermédiaire dans une solution concentrée de soude fournit le triazole souhaité.

Cette méthode utilisé pour la synthèse du 5-(2-méthoxyphenyl)-H-1,2,4-triazole-3-thiole est simple pour être appliquée à la préparation des composés organiques qui peuvent être testés en tant qu'inhibiteur de corrosion dans la suite de ce travail. La facilité des protocoles expérimentaux, le faible coût des composés de départ ainsi que les rendements élevés font que des quantités importantes de produits peuvent être préparées avec de bonne pureté.

II. 6 SPECTRES IR, RMN 1H, RMN 13C





Spectre IR de 5-(2-MéthoxyPhenyl)-H-1,2,4-Triazole-3-Thiol

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] F. Smith, M. Traisnel et M. Lagrenée, *J. Appl. Electrochem.*, **31** (2001) 41.
- [2] M. Amir and K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.
- [3] J. A. Bladin, *Ber.*, **18** (1885) 1544.
- [4] F. Bentiss, HDR, Université de Lille 1 (2006).
- [5] H. B. Ouici, O. Benali, A. Guendouzi, *the 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition*, 24-27 April (2014) Fethiye-Mugla, Turkey.
- [6] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [7] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [8] K. Matsukawa, J. Setsune, K. Takagi et T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **3** (1982) 307.
- [9] M. Neelima, A. P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **22** (1983) 79.
- [10] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, Japan Patent N° 7430363 (1974).
- [11] Y. Lin, J.J. Hlavka, P. Bitha, S.A. Lang, *J. Heterocyclic Chem.*, **20** (1983) 1693.
- [12] A. Kotone, M. Hoda, T. Hori, H. Takeshi, N. Yoshihiko, Japan Patent N° 7616670 (1976).
- [13] R.A. Bowie, M.D. Gardner, D.G. Neilson, K.M. Watson, S. Mahmood, V. Ridd, *J. Chem. Soc.*, **1** (1972) 2395.
- [14] H. Koshima, M. Hamada, M. Tani, S. Iwasaki, F. Sato, *Heterocycles*, **57** (2002) 2145.
- [15] T. B. Johanson, and L. H. Chernoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **6** (1912) 1156.
- [16] R. Agrawal, S. S. Pancholi, *Der Pharma Chemica.*, **3** (2011) 32-40.
- [17] M. Koparır, A. Çetin, A. Cansız, *Molecules.*, **10** (2005) 475-480.
- [18] K. Colanceska-Ragenovic, V. Dimova, V. Kakurinov, *Molecules.*, **6** (2001) 815-824
- [19] D. Cretu, S. F. Barbuceanu, G. Saramet, C. Draghici, *J. Serb. Chem. Soc.*, **75**(2010) 1463–1471.
- [20] M. Pitucha, M. Wujec, M. Dobosz, *Journal of the Chinese Chemical Society.*, **54**(2007) 69-73
- [21] M. Amir et K. Shikha, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 535.

- [22] S.E. Nataraja, T.V. Venkatesha, K. Manjunatha, BojaPoojary, M.K. Pavithra, H.C. Tandon, *Corrosion Science.*, 10.1016/j.corsci.2011.05.004.
- [23] N. Demirbas, S. A. Karaoglu, A. Demirbas, K. Sancak, *Eur. J. Med. Chem.*, **39** (2004) 793.
- [24] E. Theoclitou, N. G. J. Delaet, L. A. Robinson, *J. Comb. Chem.*, **4** (2002) 314.
- [25] F. Bentiss, M. Lagrenée et D. Barbry, *TetrahedronLett.*, **41** (2000) 1539.
- [26] S. Rostamizadch, H. Tajik et S. Yazdanfarahi, *Synth. Commun.*, **33** (2003) 113.
- [27] L. X. Zhang, A. J. Zhang, X. X. Chen, X. X. Lei, X. Y. Nan, D. Y. Chen et Z. Y. Zhang *Molecules.*, **7** (2002) 681.
- [28] M. Hanif, M. Saleem, M. T. Hussain, N. H. Rama, , P. G. Jones and J. Iqbal, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 00, No. 00, 1-7, 2012
- [29] N. B. Tien, N. P. Buu-Hoi, N. D. Xuong, *J. Org. Chem.*, **23** (1958) 186.
- [30] B. S. Holla, K. N. Poojary, B. S. Rao et M. K. Shivaneta, *Eur. J. Med. Chem.*, **37** (2002) 511.
- [31] G. C. Finger, D. R. Dickerson, L. D. Starr and D. E. Orlopp, *J. Med. Chem.*, **8** (1965) 405.
- [32] H. Bayrak , A. Demirbas , N. Demirbas , S. A. Karaoglu, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 4362–4366.
- [33] H. B. Ouici, M. Belkhouda, O. Benali, R. Salghi, L. Bammou, A. Zarrouk & B. Hammouti, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-014-1556-2.
- [34] H. B. Ouici. O. Benali. Y. Harek. L. Larabi .B. Hammouti. A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-012-0821-5.
- [35] H. B. Ouici. O. Benali. Y. Harek. L. Larabi .B. Hammouti. A. Guendouzi, *Research on Chemical Intermediates.*, DOI 10.1007/s11164-012-0797-1
- [36] A. Kumar, S. P. Borthakur, H. C. Dhawan, *Bulletin d'Électrochimie.*, **15** (1999) 63.
- [37] A. Almasirad, S. A. Tabatabai, M. Faizi, A. Kebriaeezadeh, N. Mehrabi, A. Dalvandi , A. Shafiee, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.*, **14** (2004) 6057–6059.
- [38] M. S. Karthikeyan, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 827-833.
- [39] A.F. Rostom , A. Shalaby , A. El-Demellawy, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **38** (2003) 959-974.
- [40] I. Şaramet, C. Drăghici, C. Bărcuţean, V. Rădulescu, T. Loloiu, M. D. Banciu, *Rev Roum.Chim.*, **47** (2002) 139.
- [41] S. Eswaran, A. V. Adhikari, N. S. Shetty, *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **44** (2009) 4637–4647.
- [42] K. Zamani, K. Faghihi, T. Tofighi, M. R. Shariatzadeh, *Turk. J. Chem.*, **28** (2004) 95.

[43] S. Baluja, S. Chanda, R. Chabhadiya, N. Kachhadia, R. Nair, A. Solanki, *J. Serb. Chem. Soc.*, **72** (2007) 539.

CHAPITRE III

ETUDE L'EFFET L'INHIBITEUR DE 2-MTT VIS-À-VIS LA CORROSION

Dans ce chapitre, l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide sans et avec addition d'un hétérocycles triazolique à savoir, le 5-(2-méthoxyphenyl) 1,2,4-triazole 3-thiol (**2-MTT**) sera évalué en utilisant la méthode gravimétrique, appelée aussi mesures de perte de masse. Cette dernière est une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Lors de ce travail expérimental, le système électrochimique métal / solution considérée est composé par :

- Une électrode d'acier doux.
- Un milieu acide HCl 1M.

Nous avons étudié l'effet de la concentration et la température sur le pouvoir d'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M. L'influence du temps d'immersion sur le pouvoir inhibiteur a également été étudiée. Par ailleurs, nous avons calculé et commenté certaines valeurs thermodynamiques et cinétique du processus d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.

III. 1. Introduction

L'acier doux est un matériau bien connu et largement utilisé dans diverses industries. Un de ses défauts, c'est qu'il subit la corrosion dans différents environnements d'exploitation, mais dans une plus large mesure dans les acides. Or, les solutions aqueuses acides constituent généralement des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Pour pallier ce phénomène indésirable, les inhibiteurs organiques dont le mode d'action résulte généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus fréquemment employés. Leurs sélections dépendent du type d'acide, de sa concentration, de la température et du matériau métallique exposé à l'action de la solution acide. Ainsi, les inhibiteurs contenant du soufre sont efficaces dans l'acide sulfurique [1-4], tandis que ceux contenant l'azote [5-7] sont efficaces en milieux chlorhydriques. Dans le but d'exploiter l'efficacité inhibitrice de nouveaux hétérocycles azoté et soufrés, nous présentons dans ce chapitre l'étude de l'effet d'inhibition de 5-(2-méthoxyphenyl) 1,2,4-triazole 3-thiol (2-MTT) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M avec différentes concentrations en inhibiteurs et sous diverses conditions expérimentales en utilisant la gravimétrie.

III. 2. Etude de l'inhibition de 2-MMT dans le HCl 1M

III. 2. 1. Conditions expérimentales

III. 2. 1. 1. Inhibiteurs utilisés

Le composé utilisé comme inhibiteur est de 2-MTT sous forme de poudre blanche de masse molaire $M = 207$ g/mol. Sa structure moléculaire est la suivante :

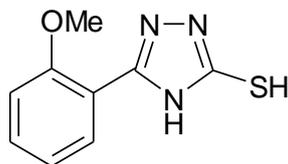


Figure III. 1 : Structure moléculaire de 2-MTT

III. 2. 1. 2 Matériau utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier doux dont la composition est comme suit (pourcentage massique): $C \leq 0.1\%$, $Si \leq 0.03\%$, $Mn \leq 0.2\%$, $P \leq 0.02\%$, $Cr \leq 0.05\%$, $Ni \leq 0.05\%$, $Al \leq 0.03\%$ et le reste du Fer utilisé comme électrode de travail. La solution électrolytique est une solution HCl 1M obtenue par dilution de l'acide chlorhydrique 37% de l'eau distillée.

III. 2. 1. 3. Préparation des plaques

Pour éliminer les pellicules d'oxyde ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on procède avant tout essai gravimétrique au polissage mécanique à l'aide du papier émeri à différents degrés de granulation (SiC #400, #600, #800, #1000 et #1200), suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud.

III. 2. 1. 4. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives la solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M. La solution acide est préparée à partir de la solution commerciale, acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur est de $5 \cdot 10^{-5}$ M à $4 \cdot 10^{-4}$ M.

III. 3. Résultats et discussions

III. 3. 1. Etude gravimétrique

III. 3. 1. 1. Effet de la concentration

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs des composés tester est réalisé en utilisant des échantillons d'acier doux de dimension 13.5 x 10.2 x 1.7 mm. Ces échantillons sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h d'immersion, à des températures de 30 et 40°C à l'aide d'un bain thermostaté. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante.

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s \times t} \quad \left(\frac{mg}{cm^2 \cdot h} \right) \quad (1)$$

où ($\Delta m = m_0 - m_1$) représentent la pertes de poids de l'acier doux en absence et en présence des inhibiteurs. L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \times 100 \quad (2)$$

où V_{corr} et V'_{corr} représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier doux après 1h d'immersion en absence et en présence d'inhibiteurs testé.

Le tableau. III. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations de 2-MTT en milieu HCl 1M à T= 30°C.

Nous remarquons ainsi que, la vitesse de corrosion (V_{corr}) diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en inhibiteur, et atteint une valeur maximale de (95.5%) en présence d'une concentration de (4.10^{-4} M) en 2-MTT à température égale 30°C [8, 9].

Tableau. III. 1 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de 2-MTT dans HCl 1M à 30°C.

Inhibiteur	Conc. (Mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h)	P (%)
	Blanc	4,1	----
2-MTT	$5 \cdot 10^{-5}$	1.64	61.00
	10^{-4}	0.6	85.36
	$2 \cdot 10^{-4}$	0.25	94.00
	$4 \cdot 10^{-4}$	0.023	99.43

La figure. III. 2 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux immergé dans le HCl 1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur. La courbe montre clairement que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration de 2-MTT tandis que celle-ci est augmentée en fonction de la température, est par conséquent l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue.

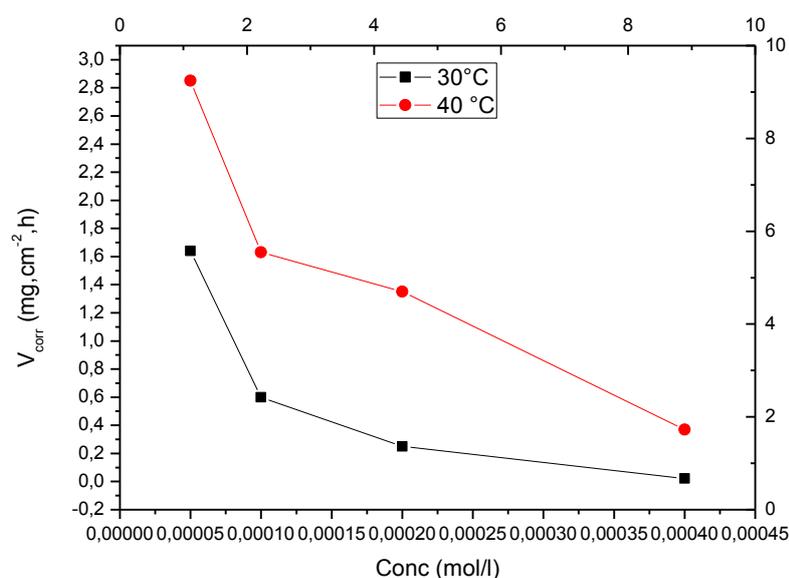


Figure. III. 2. Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MTT à différentes à $T= 30$ et 40 °C

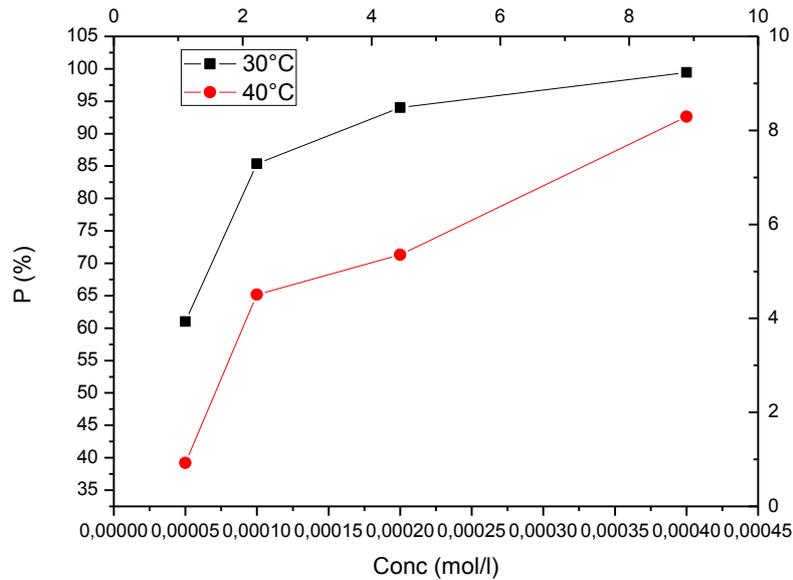


Figure. III. 3. Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MMT à différentes concentrations à T= 30 et 40°C.

La Figure. III. 3 donne l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes température à partir du quelle on remarque une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage de (99.43%, $4.10^{-4}M$) à T=30°C. Par ailleurs cette figure révèle que l'élévation de la température conduit à une diminution de taux d'inhibition au voisinage de (92.6%, $4.10^{-4}M$) pour le 2-MTT [10]. Ces résultats indiquent clairement que ce composé possède une excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl à 1M, chose déjà décrite par d'autres chercheurs avec des composés de même famille [11, 12].

III. 3. 1. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

La figure. III. 4 représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour la concentration de $4.10^{-4}M$ en 2-MTT. Le choix de cette concentration est due au fait qu'à cette concentration le pouvoir inhibiteur est maximale. La perte de masse moyenne de l'acier dans HCl 1M augmente rapidement avec le temps d'immersion. En effet, la présence de l'inhibiteur dans le milieu corrosif entraîne une diminution considérable de la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion [13].

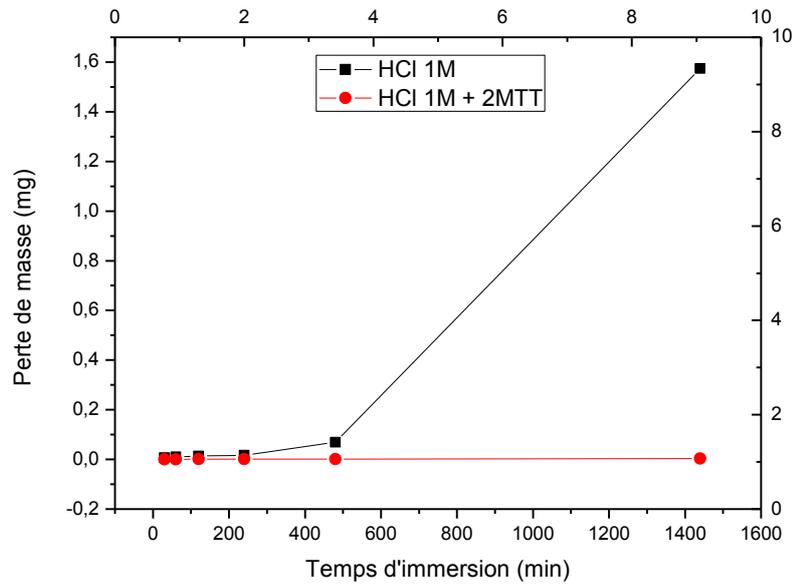


Figure. III. 4 Variation de la perte de masse moyenne Δm de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 2-MTT dans HCl 1M à $T=30^{\circ}\text{C}$.

La Figure. III. 5. représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT dans le HCl 1M.

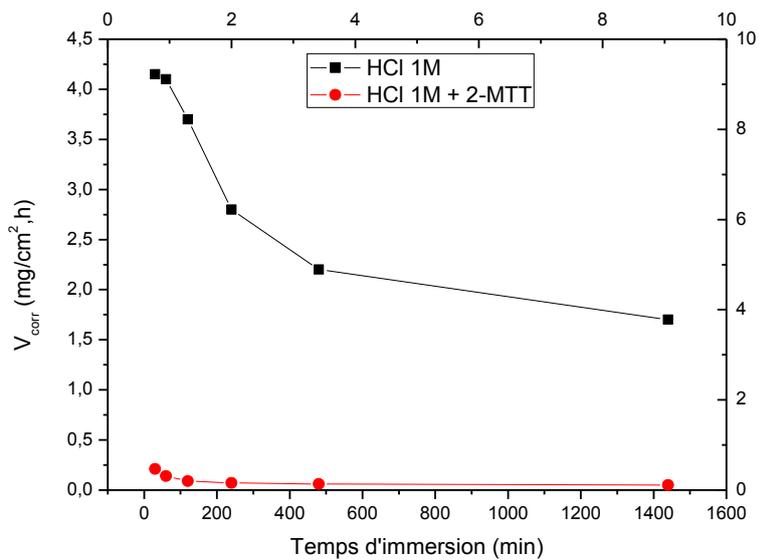


Figure. III. 5 Variation de vitesse de corrosion de l'acier doux en fonction du temps d'immersion en absence et présence de 2-MTT dans HCl 1M à $T=30^{\circ}\text{C}$.

Le tableau. III. 2 montre que l'efficacité inhibitrice de 2-MTT est augmenté avec le temps d'immersion et stabilisée après 1440 min. L'augmentation de l'effet protecteur des inhibiteurs se traduit par la forte adsorption des molécules sur la surface de l'acier, résultant en une couche plus protectrice. Alors, Shriver et *coll.* [14] et Ishtiaque et *coll.* [15] ont expliqués que la diminution de l'inhibition pour une longue période d'immersion peut être attribuée à l'épuisement des molécules inhibitrices disponibles dans la solution en raison de la formation chélate entre le fer et l'inhibiteur ligand. A partir de ces observations, nous pouvons conclure que ctte dérivé de triazole présente une meilleure protection pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M.

Tableau. III. 2. Taux d'inhibition en fonction du temps d'immersion de l'acier doux dans HCl 1M en présence de 2-MTT ($1,5 \cdot 10^{-4}$).

Temps (min)	2-MTT (%)
30	93,26
60	95,25
120	95,56
240	95,65
480	96,70
1440	97

La Figure. III. 6. illustre la variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT dans le HCl 1M et à une température égale à 30°C.

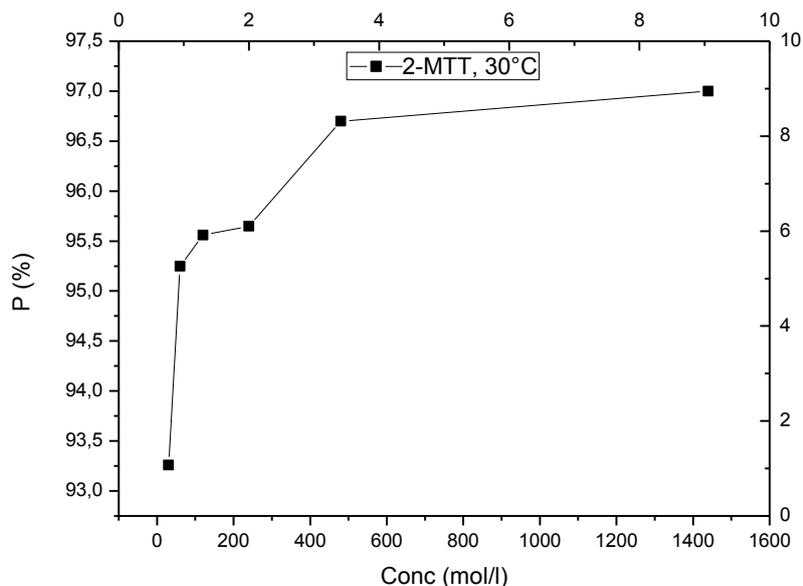


Figure. III. 6. Variation du pouvoir inhibiteur en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence de 2-MTT dans HCl à 1M à 30°C.

L'analyse de résultat présenté dans cette figure montre que l'efficacité de l'inhibition maximale et de l'ordre de 97% a été atteinte à la concentration optimale pour l'inhibiteur. Nous pouvons voir également que l'efficacité d'inhibition était stable jusqu'à la période d'étude de 1440 min. Ceci indique que la couche protectrice formée par le triazole sur la surface de l'acier est stable et adhérente.

III. 3. 3. Effet de la température sur la corrosion de l'acier doux

La température est l'un des facteurs qui peuvent modifier à la fois le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné. Les composés organiques ou les complexes formés peuvent se dissoudre plus facilement quand la température augmente. L'augmentation de la température peut ainsi provoquer un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [16]. Dans l'objectif d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice de 2-MTT, nous avons réalisé des mesures gravimétriques pour la température égale à 40 °C. Les résultats obtenus après 1h d'immersion sont récapitulés dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 3. Vitesse de corrosion et efficacités inhibitrices (P%) de l'acier doux dans HCl 1M sans et avec addition de 2-MTT à différentes concentrations après 1h d'immersion et à T=40°C.

Température (K)	Conc. (mol/L)	V_{corr} (mg/cm ² .h ⁻¹)	P(%)
313	Blanc	4.7	----
	5.10^{-5}	2.85	39.21
	10^{-4}	1.63	65.15
	2.10^{-4}	1.35	71.30
	4.10^{-4}	0.37	92.60

Le tableau. III. 3 et 4 montre que (V_{corr}) dans le HCl 1M augmente avec l'accroissement de la température. Pour toutes les concentrations en inhibiteur, (V_{corr}) croit également avec la température, mais prend des valeurs inférieures à des concentrations élevés en inhibiteur. Ce qui nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $P(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est, cependant, plus marquée pour les plus fortes concentrations en inhibiteur [17-19]. Donc la température affecte les réactions électrochimiques misent en jeu [20-23].

III. 3. 4. Isothermes d'adsorption

Il est à signaler que l'inhibition de la corrosion des métaux au moyen des composés organiques est expliquée par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière est sous trois formes très connues : la physisorption, l'adsorption chimique ou une adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le phénomène d'adsorption peut être mise en œuvre par [24] :

- L'étude des isothermes d'adsorption.
- L'examen de la surface à l'aide des méthodes spécifiques (MEB, XPS).

Dans le but d'étudier la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration des inhibiteurs, en supposant que l'adsorption de 2-MTT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

La vitesse de corrosion apparente de l'acier inhibé est proportionnelle au rapport de la partie de la surface couverte (θ), et de celle non couverte ($1-\theta$) par l'inhibiteur. En supposant que l'adsorption des l'inhibiteurs 2-MTT et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir le taux de recouvrement de la surface métallique est donnée par la relation :

$$\theta = \frac{KC}{KC + 1} \quad (4)$$

où K désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur. Le réaménagement de cette équation donne :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (5)$$

La figure III. 7 et 8 montre que la variation du rapport $\frac{C}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire à T= 30 et 40°C. Ceci indique que l'adsorption du 2-MTT sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M suit l'isotherme de Langmuir avec une valeur de la pente égale à 1.

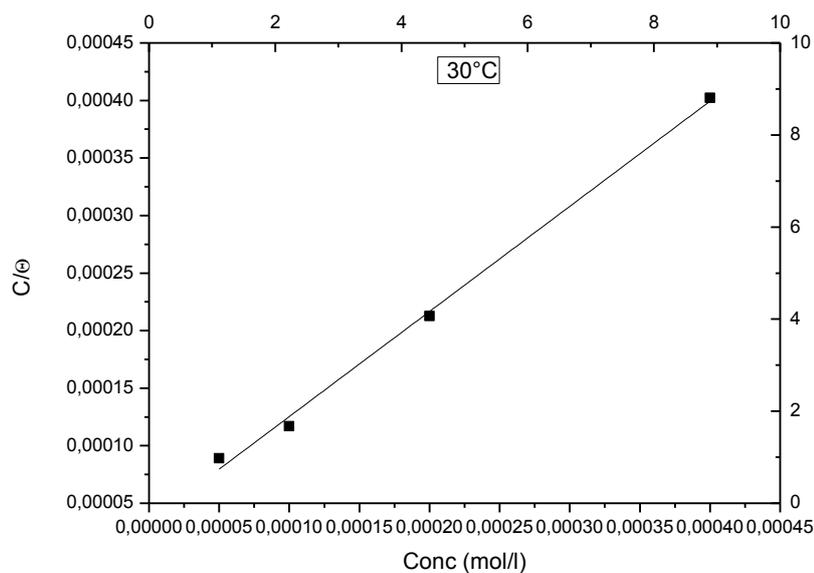
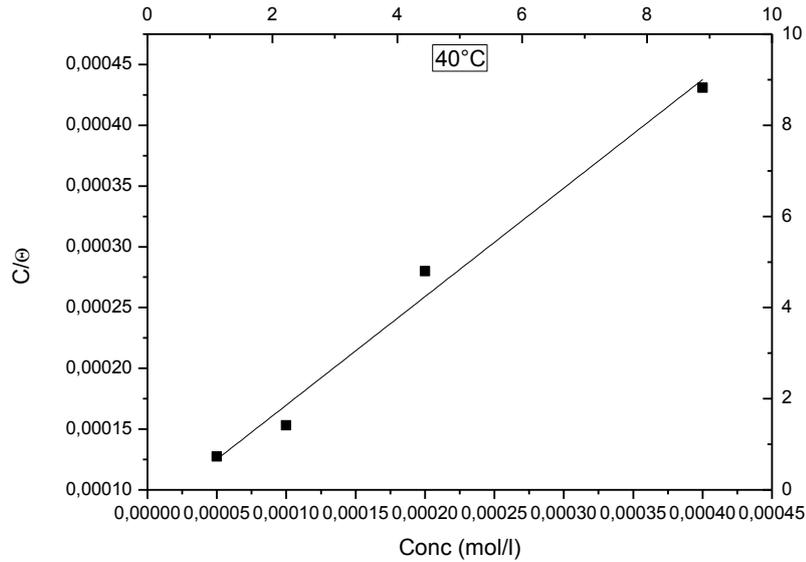


Figure. III. 7. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations en 2-MTT à T= 30°C.



**Figure. III. 8. Modèle de l'isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux dans HCl
IM à différentes concentrations en 2-MTT à T= 40°C.**

Le coefficient de corrélation a été utilisé pour choisir l'isotherme convenable (Tableau. III. 4). On constate que les coefficients de corrélation linéaires sont proches de 1 et toutes les valeurs des pentes sont voisines de 1. Les valeurs de K ont été calculées aussi. La constante d'adsorption K est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) par l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

La valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol.l^{-1}) [25].

La valeur de (ΔG_{ads}) calculée à partir de cette dernière est regroupée dans le tableau. III. 3.

Tableau. III. 4. Valeurs des paramètres d'adsorption de l'acier doux dans HCl 1M à les T = 30, 40°C.

Inhibiteur	T (Kelvin)	K	R	ΔG_{ads} (kJ/mol)
2-MTT	303	3.10^4	0,99	-36.03
	313	$1.24. 10^4$	0,99	-35

Les valeurs négatives de (ΔG_{ads}) obtenues indiquent que l'adsorption de l'inhibiteur 2-MTT sur la surface de la plaque est forte et spontanée. On outre, plusieurs chercheur propose que pour les valeurs de (ΔG_{ads}) supérieure à -20 kJ / mol, cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque (ΔG_{ads}) est inférieur à -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination [26, 27]. Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de -36 kJ / mol à 30°C et de -35 kJ / mol à 40°C . Ceci montre que 2-MTT est fortement adsorbé sur la surface de l'acier par chimisorption avec une tendance à la physisorption comportant l'échange d'électrons entre l'atome d'azote, l'atome de soufre et de fer [28]. Le second mode (physisorption) est possible si l'on examine l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur. En effet, l'action inhibitrice de 2-MTT est due à des interactions électrostatiques entre leurs molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique). Cette conclusion est soutenue par le fait que le pouvoir inhibiteur de ce composé diminue sensiblement à haute température [29].

Enfin, on peut conclure que les deux modes d'adsorption peuvent être considérés, l'adsorption physique et la chimisorption [30-32]. Dans le milieu chlorhydrique, le 2-MTT existe sous deux formes protonés (figure. III. 9) :

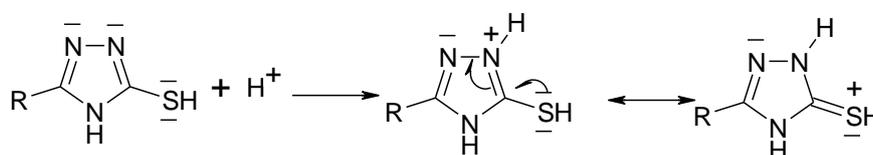


Figure III. 9. Forme cationique de 2-MTT dans HCl 1 M

Les cations obtenus sont stabilisés par l'effet donneur des atomes de soufre qui deviennent positifs, favorisant ainsi l'adsorption sur les sites négatifs (physisorption) du métal.

III. 4. Conclusion

L'étude des propriétés inhibitrices d'un dérivé triazole à savoir, 5-(2-méthoxyphényl) 1,2,4-triazole (2-MTT) vis-à-vis la corrosion d'un acier doux en milieu HCl 1M nous a permis de confirmer la performance de ce dernier et de tirer les points suivants:

- L'inhibiteur 2-MTT inhibe la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M, même à faibles concentrations. En effet, nous avons obtenu un taux d'inhibition au voisinage de 99% pour une concentration de $4.10^{-4}M$. à $T=30^{\circ}C$.
- L'effet de la concentration de 2-MTT est remarquable lorsqu'on augmente la concentration de 2-MTT, nous avons constaté une augmentation du pouvoir inhibition.
- L'augmentation de la température affecte l'efficacité inhibitrice qui est diminuée sensiblement vers 92% à $4.10^{-4}M$ pour $T=40^{\circ}C$ en milieu chlorhydrique, les données thermodynamiques obtenues montrent un double aspect d'adsorption (chimisorption et physisorption) de l'hétérocycle sur la surface métallique. L'inhibition est due à l'adsorption de cette molécule inhibitrice sur la surface de l'acier en bloquant ainsi les sites anodiques du fer.
- Adsorption de 2-MTT suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- La molécule est adsorbée avec les hétéroatomes formant des liaisons donneur-accepteur d'électrons non appariés entre des hétéroatomes et des centres actifs de la surface du métal en diminuant la vitesse de corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Note d'information. Centre belge d'études de la corrosion (Cebelcor, 1986).
- [2] R. Gasparac, E. Stupnisek, *corrosion.*, **55** (1999) 1031.
- [3] N. K. Patel, J. Fronco, S. Patel, *J. Indian Chem. Soc.*, **54** (1997) 815.

- [4] S. Yoshida, H. Ishida, *Appl. Surf. Sci.*, **20** (1985) 497.
- [5] G. Reihard, U. Rammelt, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara (1990).
- [6] A. Frignani, M. Tasinari, Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 895 Ferrara (1990).
- [7] A. Frignani, M. Tasinari, G. Trabanelli, 1st International Symposium on E.I.S., Bombannes, CS, 12, (1989).
- [8] S. Kertit, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.*, **93** (1996) 59–66.
- [9] T. P. Zhao, G.N. Mu, *Corros. Sci.*, **41** (1999) 1937–1944.
- [10] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corrosion Science.*, **52** (2010) 3413–3420.
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, **495** (1993).
- [12] R. Solmaza, E. Altunba, G. Kardas, *Materials Chemistry and Physics.*, **125** (2011) 796–801.
- [13] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, (2010) doi:10.1016/j.arabjc.2010.10.025
- [14] D. F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry.*, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1994. pp. 238.
- [15] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [16] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani, J.P. Crousier, *Mat. Chem.*, **7** (1982) 587.
- [17] A. E. Stoyanova, E. I. Sokotova, S. N. Raicheva, *Corros. Sci.*, **39** (1997) 1595.
- [18] A. S. Fouda, S. S. El Kaabi, A. K. Mohamed, *Anti-Corrosion.*, **8** (1989) 9.
- [19] E. Stupnisek-Usac, Z. Ademovic, Proceedings of the 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara (Italy), N. S. Sez suppl. 3, 1995, vol. 1, p. 257.
- [20] B. Sanyal, K. Srivastava, *Br. Corros. J.*, **2** (1974) 103.
- [21] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.*, **52** (2010) 1472.
- [22] O. Benali, O. Mokhtar, *Arab. J. Chem.*, **4** (2011) 443.
- [23] N.P. Zhuk, Course on Corrosion and Metal Protection, Metallurgy, Moscow, 1976.
- [24] E. Khamis, *Corrosion.*, **6** (1990) 46.
- [25] J. Flis, T. Zakroczymski, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2458 .
- [26] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, **47** (1991) 677.
- [27] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (1965) 886.
- [28] W. Durnie, R.D. Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 1751.
- [29] O. Benali, L. Larabi, M. Traisnel, L. Gengenbre, Y. Harek, *Appl. Surf. Sci.*, **253** (2007) 6130.

[30] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab , B. Hammouti, A. Bouyanzer, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **5** (2010) 1060.

[31] A.H. Mehaute, G. Greppe, *Solid State Ionics.*, **17** (1989) 910.

[32] G. Reinhard, U. Rammet, 6th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, **831** (1985).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule autour de deux étapes consécutives. La première étape est la synthèse en une seule étape d'un nouveau composé organique hétérocyclique destiné essentiellement à l'inhibition de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1M. Le composé au quel nous sommes intéressés appartient à la famille des hétérocycles à cinq chaînon, à savoir les 1,2,4-triazole. De nombreuses méthodes de synthèses ont été mises au point en utilisant soit l'irradiation micro-ondes, soit le chauffage classique. Le mode de préparation qui a été appliqué est celui de cyclisation intramoléculaire d'un intermédiaire acylthiosemicarbazide obtenu par une condensation de l'hydrazide avec le thiocyanate de potassium dans solution en milieu acide. Cette méthode expérimentale nous a permis d'obtenir un triazole de grande pureté avec un rendement similaire à celui trouvé dans la littérature.

Comme le montre la large part qu'il occupe dans ce rapport, le deuxième axe est consacré à l'étude physicochimique de ce nouveau hétérocycle azoté et soufré comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Il s'agit du 5-(3-méthoxyphényl)-1,2,4-triazole (**2-MTT**).

Tout d'abord nous avons étudié le comportement de l'acier dans le milieu HCl 1M seul, ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration de l'acide et le temps d'immersion.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de poids. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm_{subie} par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de tirer les points suivants :

- L'effet inhibiteur du **2-MTT** sur la corrosion de l'acier doux en milieu HCl 1M a été évalué par des mesures de perte de masse.
- L'utilisation de **2-MTT** comme inhibiteur de la corrosion en milieu HCl 1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de (99%, 4.10^{-4}M) à faible concentration en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 1 heure à 30°C.

- Les résultats obtenus en présence de **2-MTT** montrent clairement la meilleure propriété inhibitrice de ce composé. En effet les taux d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le HCl 1M à différentes températures.
- L'influence de la température sur la cinétique de la corrosion a aidé à la compréhension du mode d'action de cet inhibiteur ainsi que les mécanismes mis en jeu lors de cette corrosion. En effet, l'étude de l'influence de ce paramètre sur l'efficacité inhibitrice montre que celle-ci peut influencer le pouvoir inhibiteur de **2-MTT** (92%, $4 \cdot 10^{-4}$ M, 40°C).
- L'action de ce composé est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant la vitesse de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif considéré. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film adhérent et stable.
- L'adsorption de **2-MTT** sur la surface de l'acier se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir à T=30 et 40°C. Ce modèle suppose que l'adsorption est monocouche et que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la chimisorption de la molécule triazole sur la surface du métal.
- À partir de l'équation de Langmuir, l'étude de la variation de C/θ en fonction de C (Mol/L) nous a permis d'obtenir des valeurs très négatives de l'enthalpie libre d'adsorption ($\Delta G = -36,35$, $-35,00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) à T=30 et 40°C respectivement, ce qui nous permet de dire que l'adsorption de l'inhibiteur **2-MTT** sur la surface de la plaque est forte et spontanée.
- Le **2-MTT** présente une meilleure efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M.

Résumé

Le présent travail constitue une partie des recherches déjà réalisés dans le domaine de l'inhibition de la corrosion par des composés organiques, y compris des composés hétérocycliques contenant un atome d'azote, soufre et de l'oxygène.

Le travail porte sur la synthèse et la caractérisation d'une molécule organique peut être employé comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 1M. La molécule appartenant aux composés hétérocycliques 1.2.4-triazole **2-MTT** a été testée pour exploiter leur propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique, en utilisant la méthode de perte de poids. Ces mesures montrent que l'efficacité d'inhibition obtenue par ce composé augmente avec la concentration en inhibiteur, tandis que celle-ci diminue lorsque la température augmente. Cet inhibiteur fonctionne par adsorption selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Abstract

The present work is a part of the research already done in the field of corrosion inhibition by organic compounds, especially nitrogen, sulfur and oxygen-containing heterocyclic compounds.

This work focuses on the synthesis and characterization of organic molecules for use as an inhibitor of mild steel corrosion in acidic medium. The molecule belonging to heterocyclic compounds 1.2.4-triazole **2-MTT** have been tested to operate their inhibitory properties the corrosion of steel in hydrochloric acid, using the weight loss method. These measurements reveal that the inhibition efficiency obtained by this compound increased by increasing their concentration, while the latter decreases with increasing temperature. This inhibitor functions through adsorption following Langmuir isotherm.